

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Kemian tekniikan osasto

Antti Isomäki

**HYDRAUSPROSESSIN TALOUDELLISEN
OPTIMOINTIMALLIN KEHITTÄMINEN**

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-
insinöörin tutkintoa varten.

Espoossa 8.8.2003

Valvoja:



Professori Markku Hurme

Ohjaajat:



DI Isto Eilos



Tekn. Lis. Veli-Matti Purola

Esipuhe

Tämä diplomityö on tehty Neste Engineering Oy:n Prosessisuunnitteluosastolla Porvoon Kilpilahdessa 3.2.-8.8.2003 välisenä aikana.

Työn valvojana toimi professori Markku Hurme. Haluan osoittaa hänelle vilpittömät kiitokseni asiantuntevista neuvoista ja työtäni kohtaan osoitetusta mielenkiinnosta.

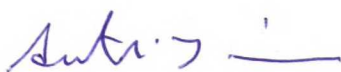
Työn ohjaajina toimivat DI Isto Eilos ja Tekn. Lis. Veli-Matti Purola. Heitä haluan kiittää avusta, joka ollut tämän työn valmistumisen kannalta ensiarvoisen tärkeää.

Suuret kiitokset kaikille työtovereilleni Neste Engineering Oy:ssä hyvän ja kannustavan työilmapiirin luomisesta, inspiroivia kahvipöytäkeskusteluja unohtamatta. Haluan myös kiittää kavereitani siitä, että he ovat kestäneet minua ja juttujani tämän projektin aikana. Kiitokset kuuluvat myös suomupukuisille herrasmiehille ja hanakansalle sen osoittamisesta, että opiskelu on muutakin kuin pelkkää puurtamista.

Vanhempiani haluan kiittää tuesta ja kannustuksesta koko opiskeluaikani.

Essi, kiitos ymmärtämisestä ja jaksamisesta. Ilman sinua tämä ei olisi ollut mahdollista.

Porvoossa 8.8.2003



Antti Isomäki

Tekijä Antti Isomäki	Päiväys 8.8.2003
	Sivumäärä 91 (+31)
Työn nimi Hydrausprosessin taloudellisen optimointimallin kehittäminen	
Professuuri Tehdassuunnittelu	Koodi Kem-107
Työn valvoja Professori Markku Hurme	
Työn ohjaaja DI Isto Eilos, Tekn. Lis. Veli-Matti Purola	
<p>Työn tarkoituksena oli kehittää tietokonemalli, jota voidaan käyttää iso-okteenin hydrausprosessin taloudelliseen optimointiin. Mallin avulla voidaan erilaisia olefiinien hydraukseen soveltuvia prosessiratkaisuja vertailla keskenään taloudellisesta näkökulmasta.</p> <p>Yleisiä olefiinien hydrauksessa käytettyjä katalyyttimetalleja ovat nikkeli ja platina. Metallit eroavat toisistaan niin hinnan, käyttöiän kuin hydrausaktiivisuudenkin osalta. Työn kirjallisuudessa on tutkittu nikkeli- ja platinakatalyyttien myrkyttymistä, deaktivoitumista ja mahdollisuuksia katalyyttien aktiivisuuden palauttamiseen. Nikkeli- ja platinakatalyyttien kannalta pahimmaksi myrkyksi osoittautui rikki, joten kirjallisuudessa on myös tarkasteltu erilaisia rikinpoistoprosesseja joita voidaan käyttää hydrausprosessin syöttövirran puhdistamiseen. Työssä on lisäksi tarkasteltu katalyyttimetallien hintakehitystä.</p> <p>Työn kokeellisessa osassa kehitettiin kaksiosainen optimointimalli hydrausprosessille. Prosessin simulointi suoritetaan FLOWBAT-simulointiohjelmalla tätä tarkoitusta varten kehitetyillä simulointimalleilla. Simuloinnin tuloksia hyödynnetään Microsoft Excel – taulukkolaskentaohjelmalla toteutetussa kustannuslaskentamallissa. Kustannuslaskentamallilla on mahdollista laskea simuloidun prosessikonfiguraation likimääräinen hankintameno sekä likimääräiset katalyyttikustannukset, käyttökustannukset ja vuotuiset kustannukset. Mallin testausta varten suoritettiin sarja simulointeja kolmella erilaisella simulointimallilla. Simulointiajoissa käytettiin kahta erilaista katalyyttiä ja simuloinnin tavoitteena pidettiin kahta eri suuruista lopputuotteen olefiinipitoisuutta kunkin simulointimallin kohdalla.</p> <p>Koeajojen perusteella pääteltiin, että tärkeimpiä hydrausprosessin kustannuksiin vaikuttavia muuttujia ovat katalyytin tyyppi ja käyttöikä, reaktorien alkulämpötila, haluttu lopputuotteen olefiinipitoisuus sekä lämmönsiirtimiltä talteen saatavan energian määrä. Lisäksi pääteltiin että prosessia suunniteltaessa on syytä keskittyä katalyytti- ja käyttökustannusten minimoimiseen hankintamenon minimoimisen sijasta, sillä hankintamenon vaikutus prosessin vuotuisiin kokonaiskustannuksiin on pieni.</p>	

Author Antti Isomäki	Date 8.8.2003
	Pages 91 (+31)
Title of thesis Development of a Model for Economical Optimization of Hydrogenation Processes	
Chair Plant Design	Chair Code Kem-107
Supervisor Professor Markku Hurme	
Instructors M.Sc.(Tech) Isto Eilos, Lic. Tech. Veli-Matti Purola	
<p>The aim of this work was to develop a computer model that can be used for economical optimization of an isooctene hydrogenation process. With this model different types of process configurations suitable for hydrogenation of olefins can be compared with each other from an economical point of view.</p> <p>Nickel and platinum are common catalyst metals used for the hydrogenation of olefins. These metals do differ from each other in terms of price, lifetime and and hydrogenation activity. In the literature part of this work the poisoning, de-activation and re-activation of nickel- and platinum catalysts were investigated. The most harmful poison in for these catalysts turned out to be sulfur and therefore processes for sulfur removal from feed of the hydrogenation unit were reviewed. The development of the price of catalyst metals was also discussed.</p> <p>In the application part of this work a two-part optimization model for hydrogenation processes was developed. In this model, process simulation is carried out using FLOWBAT-simulation software and simulation models developed especially for this work. The results of process simulation are being used in a cost estimation model, which is an Microsoft Excel application. With this cost estimation application approximate values for fixed capital investment (FCI), catalyst costs, production costs and annual costs for the simulated process configuration can be estimated. For the testing of the model a series of test runs was carried out using three different simulation models. In these runs two different catalysts were used and two different product olefin concentrations were held as target values for each simulation model.</p> <p>According to test runs, variables most affecting the total cost of a hydrogenation process are the type and lifetime of the catalyst used, start of run temperature of reactors, desired olefin concentration in the product and the amount of heat energy being recovered from heat exchangers. It was also concluded that when designing isooctane hydrogenation processes the main emphasis should be on minimizing catalyst- and production costs instead of minimizing the FCI.</p>	

1 JOHDANTO	1
KIRJALLISUUSOSA	3
2 ISO-OKTEENIN HYDRAUS	3
2.1 OLEFIINIEN HYDRAUKSESTA	3
2.2 ISO-OKTEENIN HYDRAUSPROSESSIN KUVAUS	4
3 HYDRAUSPROSESSIT	7
3.1 OLEFIINIEN HYDRAUSPROSESSIT KIRJALLISUUDESSA	7
3.1.1 RYUS ET AL. (1941)	7
3.1.2 LE PAGE ET AL. (1980)	8
3.1.3 VICARI ET AL. (2000)	9
3.1.4 GILDERT ET AL. (2001)	11
3.1.5 BAKSHI ET AL. (2001)	13
3.1.6 WEBBER ET AL. (2001)	14
3.1.7 MCCULLOCH ET AL. (2003)	15
3.1.8 DI GEROLAMO ET AL. (2003)	16
3.2 KAUPALLISET ISO-OKTAANIPROSESSIT	17
3.2.1 CDISOETHER	17
3.2.2 ALKYLATE 100	18
3.2.3 NEXOCTANE	20
3.2.4 YHTEENVETO	22
4 HYDRAUSKATALYYTIT	24
4.1 KATALYYTTIEN DEAKTIVOITUMISEN PÄÄPIIRTEET	24
4.2 KATALYYTIN KOKSAANTUMINEN	27
4.3 KATALYYTTIEN MYRKYTTYMINEN	29
4.3.1 KATALYYTTIMYRKKYJEN JAOTTELU	29

4.3.2	KATALYTTIEN AKTIIVISUUDEN PALAUTUS	29
4.3.3	NIKKELIKATALYTTIN MYRKYTTYMINEN JA REGENEROINTI	30
4.3.4	PLATINAKATALYTTIN MYRKYTTYMINEN JA REGENEROINTI	33
4.4	RIKINPOISTO	35
4.4.1	HDS-PROSESSIT	37
4.4.2	MUUT PROSESSIT	38
4.5	PLATINA- JA NIKKELIKATALYTTIEN HINTAVERTAILUA	40
4.5.1	YLEISTÄ	40
4.5.2	PLATINAN HINTAKEHITYS	41
4.5.3	NIKKELIN HINTAKEHITYS	42
4.5.4	ANALYYSIÄ JA POHDINTAA KATALYTTIMATERIAALIEN HINTAEROISTA	43

KOKEELLINEN OSA **46**

5 KUSTANNUSLASKENTAMALLIN KUVAUS **47**

5.1	KATALYTTIN DEAKTIVOITUMISEN MALLINTAMINEN	47
5.2	REAKTORIN HINNAN LASKEMINEN	49
5.3	LÄMMÖNSIIRTIMEN HINNAN LASKEMINEN	52
5.4	PUMPUN JA MOOTTORIN HINNAN LASKEMINEN	55
5.4.1	PUMPPU	55
5.4.2	MOOTTORI	56
5.5	KOMPRESSORIN HINNAN LASKEMINEN	58
5.6	KUSTANNUSLASKENTA	60
5.6.1	ANNUITEETTIERÄT	60
5.6.2	INVESTOINTIKUSTANNUKSET	60
5.6.3	KÄYTTÖKUSTANNUKSET	61

6 KUSTANNUSLASKENTAMALLIN LASKENTALOHKOT **63**

6.1	YLEISTÄ	63
6.2	KATALYTTI	64
6.3	REAKTORI	65
6.4	LÄMMÖNSIIRRIN	66

6.5	PUMPPU	67
6.6	KOMPRESSORI	67
6.7	KUSTANNUKSET	68
6.8	INVESTOINTIKUSTANNUKSET	68
6.9	KÄYTTÖKUSTANNUKSET	69
6.10	YHTEENVETO	69

7 MALLIN TESTAUS JA TULOSTEN TARKASTELU

7.1	SIMULOINTIMALLIT JA PROSESSIKONFIGURAATIOT	70
7.2	KUSTANNUSLASKENTAMALLIT	70
7.3	TULOKSET	72
7.3.1	KATALYYTIN VAIKUTUS KUSTANNUKSIIN	74
7.3.2	LOPPUTUOTTEEN OLEFIINIPITOISUUDEN VAIKUTUS KUSTANNUKSIIN	75
7.3.3	TALTEEN SAATAVAN LÄMPÖENERGIAN VAIKUTUS KUSTANNUKSIIN	77
7.4	MALLIN TOIMINTA	79

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

9 JATKOTUTKIMUSEHDOTUKSET

VIITTEET

Käytetyt lyhenteet

ASME	American Society of Mechanical Engineers
EOR	End of Run, ajon lopputila
FCC	Fluid Catalytic Cracking, leijukatalyyttinen krakkaus
HDS	Hydrodesulfurization, rikinpoisto vedyllä
LHSV	Liquid Hourly Space Velocity, vaihtuma
MTBE	Metyyli-tert-butyylieetteri, 2-metoksi-2-metyylipropaani
NTP	Normal Temperature and Pressure, normaali-ilmakehän olosuhteet
SOR	Start of Run, ajon alkutila
TBA	Tert-butylialkoholi
TMP-1	2,4,4-trimetyyli-1-penteeni
TMP-2	2,4,4-trimetyyli-2-penteeni

Symboliluettelo

a	katalyytin aktiivisuus hetkellä t
a_0	katalyytin aktiivisuus hetkellä $t = 0$
A	lämmönsiirtimen lämmönsiirtopinta-ala [m^2]
c	katalyytin aktiivisuuden raja-arvo
C_a	annuiteettikustannus [€]
C_c	korroosiovara [m]
C_R	hiiliteräksisen reaktorin kilohinta [\$/kg]
C_{tot}	kokonaiskustannus [€]
D	päädyn ulkohalkaisija [m]
D_a	ellipsin muotoisen päädyn pääakselin pituus ilman korroosiovaraa [m]
E_A	hydrausreaktion aktivoitumisenergia [kJ/mol]
E_j	hitaussauman lujuuskerroin

F	korjauskerroin lämmönsiirtimelle
FCI	hankintameno, (Fixed Capital Investment) [€]
IDD	kalotin sisäkorkeus [m]
k	adiabaattivakio (C_p/C_v)
k_d	deaktivoitumiskerroin [1/h]
L_a	säiliön päädyn sisäsäde ilman korroosiovaraa [m]
N_{St}	vaiheiden lukumäärä kompressorissa
p_1	paine kompressorin sisään tulossa [kPa]
p_2	paine kompressorin ulostulossa [kPa]
P	säiliön suurin sallittu sisäinen paine [kPa ylipainetta]
P_{ad}	kompressorin adiabaattinen teho [kW]
Δp	pumpun paine-ero [Pa]
Q	lämmönsiirtimessä siirtyvä lämpöenergia [kJ/s]
r_i	sylinterimäisen vaipan sisäsäde ilman korroosiovaraa [m]
R_p	kompressorin yhden vaiheen puristussuhde
t_d	deaktivoitumiskertoimen määrittelyyn käytetty aika-arvo [h]
r	sisäinen korkokanta [%]
R	kaasuvakio [kJ/mol K]
S	suurin sallittu jännitys (working stress) [kPa]
t	katalyytin tai laitteiston käyttöikä [a]
T	lämpötila [°C, K]
$T_{c,i}$	kylmän virran sisäänmenolämpötila [°C, K]
$T_{c,o}$	kylmän virran ulostulolämpötila [°C, K]
$T_{h,i}$	lämpimän virran sisäänmenolämpötila [°C, K]
$T_{h,o}$	lämpimän virran ulostulolämpötila [°C, K]
TCI	sidottu pääoma, (Total Capital Investment) [€]
ΔT_{LN}	logaritminen lämpötilaero
T_0	lämpötila hetkellä $t = 0$ [°C, K]
T_1	kaasun lämpötila kompressorin sisäänmenossa [K]
U	kokonaislämmönsiirtokerroin [$W/m^2 K$]
\dot{V}	pumpun läpi virtaavan nesteen tilavuusvirta [m^3/s]

\dot{V}_1	kaasun tilavuusvirta kompressorin sisääntulossa [m^3/h]
W_R	reaktorin massa [kg]
Θ_i	komponentin i varaamien pintapaikkojen osuus katalyytillä
τ	seinämän minimipaksuus [m]

1 Johdanto

Metyyli-tert-butyylieetteri (MTBE) eli 2-metoksi-2-metyylipropani on komponentti, jota käytetään bensiini valmistuksessa nostamaan polttoaineseoksen oktaanilukua sekä vähentämään bensiinin palamisessa syntyvien hiilidioksidi- ja hiilivetypäästöjen määrää. MTBE:n käyttö bensiinissä on kuitenkin uhattuna, sen monista kiistattomista hyödyistä huolimatta. MTBE on vesiliukoinen aine, jonka hajoaminen luonnossa on hidasta. MTBE:ä on löydetty paikoitellen pieninä pitoisuuksina pohjavedestä. Suurimpina syypäinä eetterin kulkeutumiseen pohjaveteen pidetään maanalaisten polttoainesäiliöiden vuotamista ja pienmoottorien pakokaasupäästöjä [1]. Huoli pohjaveden pilaantumisesta on saanut vähitellen sekä lainsäätäjät että yleisen mielipiteen kääntymään MTBE:n käytön rajoittamisen tai kieltämisen kannalle. MTBE:n käyttö kiellettiin Kaliforniassa 25.3.1999 annetulla määräyksellä [2], jonka seurauksena MTBE:n täyskielto astuu siellä voimaan 1.1.2004. Vastaavanlaisia toimia suunnitellaan myös muissa Yhdysvaltain osavaltioissa, muun muassa New Yorkissa, New Jerseyssä ja Massachusettsissa. Euroopassa toimia MTBE:n kieltämiseksi ei toistaiseksi ole suunnitteilla.

Mikäli MTBE:n käyttö kielletään laajemmaltikin, ovat valmistajat tärkeiden ratkaisujen edessä. On arvioitu, että lähes 50 % maailman MTBE -tehtaista kohtaavat todellisen riskin joutua lopettamaan toimintansa [3]. Öljynjalostamoiden ja polttoainevalmistajien kohtaamat pääongelmat ovat [1]:

1. Kuinka korvata MTBE:n puuttumisesta johtuva polttoaineen oktaaniluvun aleneminen ja MTBE:n tilavuusosuus polttoaineessa mahdollisimman kustannustehokkaasti?
2. Mitä tehdä MTBE-prosessin syöttönä käytettävälle isobuteenille?
3. Mitä tehdä tarpeettomaksi jäävillä tuotantolaitteistoilla?

Yhtenä ratkaisuna ongelmaan on esitetty MTBE:n valmistukseen käytettävien laitteistojen muuntamista iso-oktaanin (2,2,4-trimetyylipentaani) valmistukseen sopiviksi.

Iso-oktaanin valmistukseen on kehitetty ratkaisuja jotka kykenevät hyödyntämään suurelta osin jo olemassa olevaa MTBE:n valmistukseen käytettävää laitteistoa ja raaka-aineita. Maailmanlaajuisesti kolme yhtiötä ovat esitelleet omat kaupalliset versionsa iso-oktaanin valmistukseen soveltuvista prosessiratkaisuista, jotka kaikki perustuvat isobuteenin selektiiviseen dimerointiin iso-okteeniksi ja syntyneen iso-okteenin hydraukseen iso-oktaaniksi [4].

Tämän työn tarkoituksena on kehittää laskentamalli Neste Engineering Oy:n kehittämän iso-oktaanin valmistukseen käytettävän NExOCTANE -prosessin hydrausosan taloudelliseen optimointiin. Mallia voidaan käyttää investointi- ja käyttökustannusten estimointiin ja optimointiin, ja sen avulla voidaan vertailla erilaisia prosessikonfiguraatioita keskenään taloudellisesta näkökulmasta.

KIRJALLISUUSOSA

2 Iso-okteenin hydraus

2.1 Olefiinien hydrauksesta

Hydrauksella tarkoitetaan vedyn liittämistä tyydyttymättömän hiilivedyn kaksois- tai kolmoissidokseen. Öljynjalostuksen, kemian- ja petrokemianteollisuuden lisäksi hydrausta sovelletaan erittäin runsaasti muun muassa elintarviketeollisuudessa. Öljynjalostusteollisuudessa hydrausta käytetään esimerkiksi rikinpoistossa ja muissa puhdistusprosesseissa, kuten butadienijäämien poistamisessa isobuteenivirrasta.

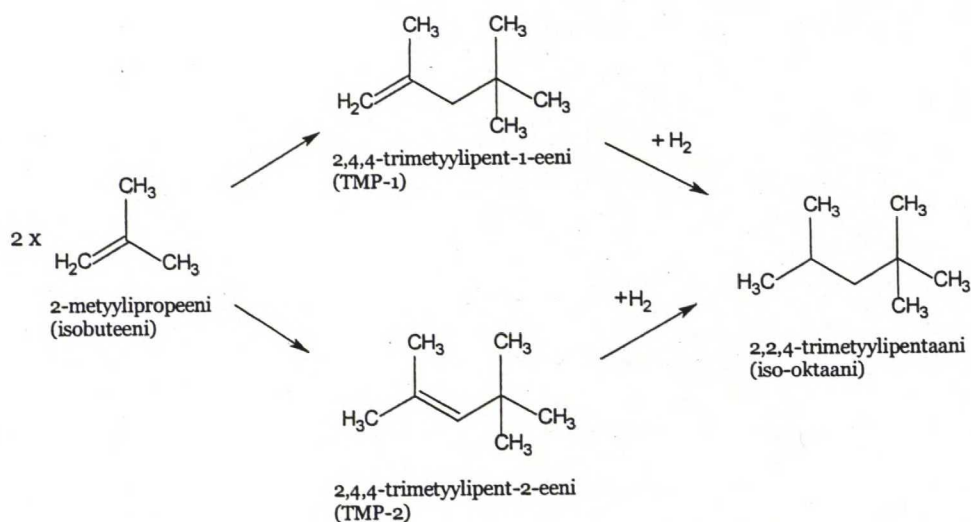
Hydrausreaktio on voimakkaasti eksoterminen reaktio, joten sen yhteydessä vapautuu runsaasti lämpöä. Tämä tulee ottaa huomioon suunniteltaessa hydrausreaktoreita, sillä vaikka lämpötilan nostolla on suotuinen vaikutus reaktionopeuteen, voi liian korkea lämpötila vaikuttaa erittäin epäsuotuisasti reaktion selektiivisyyteen ja lyhentää merkittävästi katalyytin käyttöikää.

Hydrausreaktiot suoritetaan heterogeenisen katalyytin avulla. Heterogeeniset katalyytit ovat kiinteitä aineita, jotka muodostavat oman, helposti erotettavan faasin kaasuihin tai nesteympäristössä. Olefiinien hydrauksessa käytetään kiinteitä metallikatalyyttejä. Yleisiä olefiinien hydrauksessa käytettyjä katalyyttejä ovat nikkeli, platina ja palladium. Suuressa osassa kaupallisista olefiinien hydrausprosesseista hyödynnetään nikkelikatalyyttiä. Hydrausreaktion nopeuteen ja selektiivisyyteen vaikuttavat muun muassa käytetty katalyytti, katalyytin määrä, lämpötila, paine ja sekoituksen tehokkuus.

Hydrausreaktio voidaan suorittaa niin neste- kuin kaasufaasissakin, mutta nestefaasisovellukset ovat selvänä enemmistönä. Nestefaasisovelluksissa vedyn siirtyminen katalyytin pinnalle on useimmiten reaktionopeuden määräävä tekijä. Vedyn siirtymisen kaasusta nesteeseen ja nesteestä katalyytin pinnalle saa aikaan vedyn kulumisesta aiheutuva konsentraatiogradientti. Katalyytin pinnalla olevan vedyn määrä voi vaihdella suurestikin, sen mukaan kuinka paljon vetyä kuluu reaktiossa ja kuinka paljon sitä syötetään reaktoriin. Syötettävän vedyn määrä suhteessa hydrausreaktion kuluttamaan vetymäärään on reaktion selektiivisyyden kannalta merkittävä tekijä [5].

2.2 Iso-okteenin hydrausprosessin kuvaus

Iso-oktaanin valmistus on kaksivaiheinen prosessi. Ensimmäisessä vaiheessa 2-metyylipropenei (isobuteeni) dimeroidaan iso-okteenin isomeereiksi, 2,4,4-trimetyyli-1-penteeniksi (TMP-1) ja 2,4,4-trimetyyli-2-penteeniksi (TMP-2). Saatu tuoteseos hydrataan katalyyttisesti iso-oktaaniksi (2,2,4-trimetyylipentaani). Kuvassa 1 on esitetty iso-oktaanin valmistusprosessin pääreaktiot.



Kuva 1. Iso-oktaanin valmistusprosessin pääreaktiot [6].

Sopivaa katalyyttiä käyttämällä päästään erittäin korkeaan isobuteenin konversioon ja reaktio on erittäin selektiivinen iso-oktaanin suhteen.

Sekä TMP-1 että TMP-2 on mahdollista hydrata iso-oktaaniksi [7]. Suurin osa hydrauttavasta iso-okteenista on TMP-1:ä, sillä kahden eri isomeerin tasapainoseoksessa tätä isomeeriä esiintyy noin nelinkertainen määrä TMP-2:n verrattuna [8]. Eri muotojen välillä tapahtuu jonkin verran isomeroitumista, mutta isomeroitusreaktion nopeus on pieni verrattuna hydrausreaktion nopeuteen, eikä merkityksellinen kokonaisreaktion nopeuden kannalta. Lylykangas *et al.* [8] esittävät, että hydrausreaktio tapahtuu Horiuti-Polanyi -mekanismin [9] mukaisesti. Tämän mekanismin mukaan olefiini adsorboituu kemisorptiolla katalyytin pintaan yhdelle pintapaikalle, jota seuraa kaksoissidoksen aukeaminen ja kahden dissosiatiiivisesti adsorboituneen vedyn additio kahdessa vaiheessa. Ensimmäisen vedyn additiota kaksoissidokseen voidaan teorian mukaan pitää reaktionopeuden määräävänä tekijänä. Ehdotettu reaktiomekanismi nähdään taulukosta 1.

Taulukko 1. Ehdotettu reaktiomekanismi iso-oktaanin hydraukselle [8].

Askel	Reaktioyhtälö	Reaktionopeus
a	$TMP-1 + * \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} TMP-1 *$	$k_1 c_{TMP-1} \Theta_v - k_{-1} \Theta_{TMP-1}$
b	$TMP-2 + * \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} TMP-2 *$	$k_2 c_{TMP-2} \Theta_v - k_{-2} \Theta_{TMP-2}$
c	$H_2 + 2 * \xrightleftharpoons[k_{-H}]{k_H} 2H *$	$k_H c_{H_2} \Theta_v^2 - k_{-H} \Theta_H^2$
d	$TMP-1 * + H * \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} Y * + *$	$k_3 c_{TMP-1} \Theta_H - k_{-3} \Theta_Y \Theta_v$
e	$*TMP-2 * + H * \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_4} Y * + *$	$k_4 c_{TMP-2} \Theta_H - k_{-4} \Theta_Y \Theta_v$
f	$Y * + H * \xrightleftharpoons[k_{-5}]{k_5} IO * + *$	$k_5 \Theta_Y \Theta_H - k_{-5} \Theta_{IO} \Theta_v$
g	$IO * \xrightarrow[rapid]{k_6} IO + *$	$k_6 \Theta_{IO}$

Hydrausreaktion nopeus kasvaa Lylykangas *et al.* [8] mukaan eksponentiaalisesti lämpötilaa nostettaessa, Arrheniuksen yhtälön mukaisesti. Paineen vaikutus reaktionopeuteen ei ole yhtä selvä. Vedyn osapaine vaikuttaa hydrausreaktion nopeuteen, mutta sen merkitys pienenee paineen noustessa yli 30 barin. Lylykangas *et al.* saivat myös tutkimuksellaan selville, että kahdesta isomeeristä TMP-1 on reaktiivisempi kuin TMP-2. Lämpötilassa 65°C TMP-1:n reaktionopeusvakio on likimain kaksinkertainen TMP-2:n reaktionopeusvakioon verrattuna. Vastaavanlaiseen tulokseen päädyttiin koko tutkimuksen kattamalla lämpötila-alueella 35-95°C. Ilmiön esitetään johtuvan molekyylin muodosta - hiiliketjun päässä oleva kaksoissidos on helpommin vetyatomien saavutettavissa kuin keskellä ketjua sijaitseva kaksoissidos.

3 Hydrausprosessit

3.1 Olefiinien hydrausprosessit kirjallisuudessa

Tässä kappaleessa käydään läpi erilaisia kirjallisuudessa mainittuja hydrausprosesseja, jotka soveltuvat iso-okteenin hydraukseen. Kaikki esitellyt prosessit soveltuvat myös muiden C_6 - C_{16} -olefiinien hydraukseen, mutta pääasiallisena tarkoituksena on esitellä erilaisia prosessivaihtoehtoja iso-oktaanin valmistukseen.

3.1.1 Ryus *et al.* (1941)

Tekniikka isobuteenin dimerointiin ja saadun reaktiotuotteen hydraukseen on ollut tunnettua jo ennen toista maailmasotaa [10]. James D. Ryus ja Bouwe Bolger hakivat vuonna 1938 patenttia [11] Shell Development Company:lle kehittämälleen menetelmälle, jolla alhaisissa lämpötiloissa kiehuvista alkeeneista voitiin valmistaa tyydyttyneitä, korkeammassa lämpötilassa kiehuvia hiilivetyyhdisteitä. Keksinnön kerrotaan soveltuvan erityisesti iso-oktaanin valmistukseen isobuteenista. Patentissa kuvataan iso-oktaanin valmistusprosessi, jossa isobuteeni aluksi dimeroidaan, ja saatu reaktiotuote hydrataan katalyyttisesti kahdessa vaiheessa. Keksinnön erikoisuutena on dimerointireaktiossa sivutuotteina muodostuneiden trimeerien hajotus tyydyttyneiksi dimeereiksi ja vastaaviksi olefiiniksi hydrauskatalyytin avulla.

Saannon sanotaan olevan paras 50–100 cmHg (67–134 kPa) paineessa. Trimeerien hajotuksessa reaktiolämpötilan tulee olla yli 240°C, suositeltavasti yli 275°C. Yli 350°C lämpötiloja ei suositella. Nikkelikatalyyttiä käytettäessä suositellaan käytettäväksi alle 300°C lämpötiloja, sillä korkeammilla lämpötiloilla katalyytin todetaan menettävän aktiivisuuttaan. Muita hydraukseen sopivia

katalyyttejä kerrotaan olevan esimerkiksi molybdeenä, vanadiini, mangaani, rauta, koboltti ja volframi. Optimaalisen reaktiolämpötilan kerrotaan riippuvan käytetystä katalyytistä ja virtausmäärästä. Hydrauksessa käytetyn vedyn määrä on 0,5-2,5 moolia vetyä yhtä moolia polymeeriseosta kohti.

Annetussa esimerkissä dimerointivaiheesta tulevan reaktiotuotteen kerrottiin olevan likimain 70 % di-isobuteenia, lopun koostuessa pääasiassa trimeereistä ja muista raskaammista polymerointituotteista. Edellä mainittu tuoteseos tislattiin, ja raskaampi, lähinnä trimeereitä sisältävä osa hydrattiin putkireaktorissa nikkeli-kaoliinikatalyytillä 76 cmHg (101,325 kPa) paineessa ja 275°C lämpötilassa. Käytetyn vedyn määrä oli 2 moolia vetyä yhtä moolia polymeeriä kohti. Tuloksia tarkasteltaessa huomattiin, että noin 25-30 % raskaammista polymeereistä olivat reagoineet ja näistä 60-70 % olivat reagoineet di-isobuteeniksi. Sekoitettaessa saatu reaktiotuoteseos aiemmin erotettuun dimeerijakeeseen ja hydrattaessa seos 180°C lämpötilassa nikkelikatalyytillä, voitiin todeta 91 % kokonaissaanto iso-oktaanille laskettuna alunperin hydrausosaan syötetyn isobuteenin määrästä. Kokeet suoritettiin panos-menetelmällä, mutta patentoitu menetelmä soveltuu myös jatkuviin prosesseihin.

3.1.2 *Le Page et al. (1980)*

Le Page *et al.* hakivat vuonna 1978 patenttia prosessille, jonka tarkoituksena oli tuottaa korkeaoktaanista bensiiniä ja butaania höyrykrakkauksessa syntyvistä C₄-alkeeneista [12]. Patentti on haettu Institut Francais du Petrole:n (IFP) nimissä. Patenttiin sisältyy kuvaus prosessista jolla voidaan polymerisoida olefiineja, erityisesti isobuteenia, dimeereiksi ja trimeereiksi sekä hydrata näin saatu polymeeriseos butaaniksi (C₄), iso-oktaaniksi (C₈) ja isododekaaniksi (C₁₂). C₁₂-jakeiden osalta prosessilla päästään nikkelikatalyytillä jopa 94 % ja palladiumkatalyytillä 88 % konversioon. Patentin mukaisessa prosessissa on lisäksi erotuslaitteisto jolla reagoimattomat C₃-hiilivedyt, butaani ja iso-oktaanipitoinen korkeaoktaaninen polttoaine voidaan erottaa ja butaani kierrättää

takaisin krakkausprosessiin. Saadun polttoaineen oktaaniluvun (RON) kerrotaan olevan yli 100.

Polymerointivaiheen tuotevirta sisältää kuvauksen mukaan 60-80 p-% isobuteenin dimeerejä ja 20-40 p-% trimeerejä, sekä jonkin verran reagoimattomia buteneja ja liuottimena käytettyä butaania. Seos syötetään ilman välijäähdytystä tai fraktiointia hydrausvaiheeseen. Hydraus tapahtuu prosessikuvauksen mukaan 25-60 barin paineessa ja 150-220°C lämpötilassa. Lämpötilan kontrolloimiseksi hydrausosaan syötetään kierrätysvirtoina valmista lopputuotetta ja hydrausosan jälkeisen erotuskolonnin pohjatuotetta, joka sisältää lopputuotteen lisäksi lähinnä butaania. Hydrauksen tuotesyötön vaihtuma (Liquid Hourly Space Velocity, LHSV) on 5-10 h⁻¹ (syötön tilavuusvirta/katalyytin tilavuus). Hydrauskatalyyttinä suositellaan käytettäväksi nikkeliä, palladiumia tai platinaa. Katalyytin kantajaine ei saa olla hapan: käytettäväksi suositellaan piidioksidia, hydratoitua piidioksidia (Kieselguhr), alumiinia tai alumiinin ja nikkelin tai koboltin seoksia (5-10% Ni tai Co). Hydrauksessa käytettävän vedyn moolisuhde hydrattavan hiilivetyseoksen määrään nähden on hydrausreaktorin syötössä 1-4, suosituksen mukaan 1,5-2,5. Käytetty vety voi olla puhdasta vetyä tai kierrätettyä esimerkiksi FCC-yksiköstä. Hydraukseen käytettiin annetussa esimerkissä kiintopetireaktoria.

3.1.3 *Vicari et al. (2000)*

Vicari *et al.* BASF:lle kehittämässä prosessissa [13] olefiinien hydraus tapahtuu kaasufaasissa. Prosessi on kehitetty C₆-C₂₀ -olefiinien hydraukseen, mutta sen todetaan soveltuvan erityisen hyvin TMP-1:n ja TMP-2:n hydraukseen iso-oktaaniksi. Prosessin tekee erityisen mielenkiintoiseksi se, että tavanomaisista kaasufaasihydrausprosesseista poiketen hydrausprosessiin syötettävä hiilivetyseos on nestemäistä eikä höyrystettyä. Höyrystimen puuttuminen laskee Vicari *et al.* mukaan merkittävästi prosessin vaatimia investointi- ja käyttökustannuksia.

Prosessin syöttövirran tulee koostua vähintään 50 p-% C₆-C₂₀ -olefiineista, jotka voivat olla haaroittuneita, suoria tai syklisiä. Kaksoissidoksia voi olla yksi tai useampia. Prosessi soveltuu erityisesti seosten joiden olefiinipitoisuus on vähintään 90 p-% hydraamiseen, ja tarkemmin määriteltynä suositeltava syötön koostumus on 65-75 p-% TMP-1:a ja 25-35 p-% TMP-2:a. Prosessin todetaan soveltuvan hyvin suurten teollisuusmittakaavaisten olefiinien oligomeroitiprosessien tuotteiden ja sivutuotteiden käsittelyyn. Esimerkkeinä mainittuja kaupallisia prosesseja ovat UOP Inc:n Polygas -prosessi, Hüls AG:n Octol -prosessi ja IFP:n Dimersol -prosessi. Octol -prosessi on Hüls AG:n ja UOP Inc:n yhdessä kehittämä olefiinien dimerointiprosessi, jonka syöttönä voidaan käyttää MTBE-yksikön raffinaattia tai muuta iso-buteenipitoista C₄-hiilivetyvirtaa. Octol -prosessilla saavutetaan erittäin korkea konversio buteenille ja hyvä selektiivisyys okteeneiksi. Ensimmäinen kaupallinen Octol -prosessi käynnistettiin Marlissa, Länsi-Saksassa vuonna 1983 [14].

Vicari *et al.* kehittämässä prosessissa hydraukseen käytettävä kaasuvirta kiertää reaktorin, lämmönsiirtimien ja kompressorin kautta. Olefiinipitoinen syöttövirta johdetaan suuttimella prosessissa kiertävän kaasun sekaan, joko ennen reaktoria tai reaktorin yläosaan. Suositeltava reaktorityyppi on adiabaattinen reaktori, reaktorin lämpötilan ollessa verrattain alhainen (70-130°C) syötöstä ja katalyytistä riippuen.

Syöttövirta fluidisoituu kaasuvirran joukkoon hyvin pieniksi pisaroiksi. Suositeltava pisarakoko on 1,2-20 µm. Hydrausreaktorin jälkeen tuotevirta poistetaan kaasuvirrasta erottimella ja kaasuvirtaan lisätään tuoresyöttönä hydrauksen kuluttama vetymäärä.

Käytettävä vety voi olla puhdasta vetyä, tai enintään 50 p-% inerttiä kaasua sisältävää seosta. Inerttejä kaasuja voivat olla metaani, typpi ja argon. Suositeltava vedyn määrä kaasuseoksessa on 90 p-% tai enemmän. Hydraukseen käytettävän vedyn moolimäärä suhteessa syötettävän hiilivedyn määrään on suositusten mukaan minimissään 60-90. Mikäli syöttö koostuu vähintään 90 p-%

C₈ -olefiineista, on käytettävän kaasun tilavuuden ja syötön määrän suhde suositusten mukaan 10-20 m³ (NTP) kiloa syöttöä kohden. Suositeltava paine prosessissa on 4-7 bar, mutta reaktorin suuttimessa nestevirran paineen tulee olla 1,5-5 -kertainen muuhun prosessiin nähden.

Käytettävä katalyytti on suosituksien mukaan Polanek *et al.* patentoima [15] piitä ja zirkoniumia sisältävä nikkelikatalyytti. Syötön määrä tulee mitoittaa siten, että vaihtuma on mieluiten 0,6-1,4 h⁻¹ (kg syöttöä kiloa katalyyttiä kohden tunnissa).

3.1.4 Gildert *et al.* (2001)

Gildert *et al.* ovat kehittäneet prosessiratkaisun, jolla olefiinien dimerointi ja hydraus voidaan suorittaa samassa yksikössä [16]. Esitelty prosessiratkaisu perustuu reaktiiviseen tislaukseen. Tislauskolonni sisältää sekä dimerointi- että hydrauskatalyyttiä. Katalyytit voivat olla erikseen eri katalyyttipedeillä, tai sekoitettuna toinen toisiinsa yhdellä tai useammalla katalyyttipedillä. Katalyyttipetien tulee olla niin huokoisia, että tislattava tuoteseos mahtuu vaivatta kulkemaan katalyyttipartikkeleiden lomasta, ilman että katalyyttipedin aiheuttama painehäviö kasvaa liian suureksi. Katalyytin on efektiivisen pinta-alan on kuitenkin oltava tarpeeksi suuri, jotta halutut reaktiot tapahtuisivat tehokkaasti. Pieni partikkelikoko pienentää katalyytin sisäistä aineensiirtovastusta ja nostaa nopeiden reaktioiden konversiota [6].

Dimeroinnissa käytettävät katalyytit voivat olla happamia ioninvaihtohartseja tai zeoliitteja. Hydrauksessa suositellaan käytettäväksi platinaa, nikkeliä, kobolttia tai palladiumia sitoutuneena alumiinikantajaan. Myös kaksitoimisia katalyyttejä voidaan käyttää, esimerkiksi kationihartseja joihin on sekoitettu palladiumkomplekseja. Käytettäessä kahta erillistä katalyyttiä hydraus- ja dimerointikatalyyttien keskinäiseksi tilavuussuhteiksi suositellaan 40:60 – 60:40. Katalyytin ei tule täyttää enempää kuin puolet tislauskolonnin tilavuudesta ja katalyytti tulee asentaa kolonnin yläosaan. Erotusosa rakennetaan katalyyttipetien

alle. Kolonnissa suositellaan käytettäväksi täytekappaleiden muotoisia katalyyttipartikkeleita.

Esitelly prosessi soveltuu erityisen hyvin iso-okteenin valmistukseen. Isobuteeni- ja vetysyötöt ohjataan kolonniin mieluiten katalyyttipetien alapuolelle. Osa prosessiin syötetystä isobuteenista dimeroituu katalyytin pinnalla di-isobuteeniksi eli iso-oktaaniksi. Reagoimaton isobuteeni ja vety poistetaan kolonnista ylitteenä ja kondensoidaan jäähdyttimellä. Vety otetaan talteen mahdollista kierrätystä varten. Osa kondensoituneesta isobuteenista palautetaan kolonniin ja osa poistetaan tisleenä. Jatkuvan palautevirran ansiosta osa di-isobuteenista kondensoituu jatkuvasti hydrauskatalyytin pintaan, parantaen hydrauksen tehokkuutta. Lopputuote, joka sisältää sekä iso-oktaania että reagoimatonta isobuteenia poistetaan kolonnin pohjalta.

Reaktio-olosuhteiden tulee olla sellaiset, että sekä dimerointi- ja hydrausreaktiot ovat mahdollisia. Olosuhteet määrätään sellaisiksi, että dimerointireaktion selektiivisyys on parempi kuin hydrausreaktion. Olosuhteiden valinnasta seuraa, että ainoastaan dimeerit hydraantuvat. Tislauksen ominaispiirteisiin kuuluu, että kolonnissa neste on aina kiehumispisteessään, joten lämpötilan säätö on mahdollista suorittaa säätämällä kolonnin painetta. Lämpötilan kolonnissa tulee olla korkeintaan 77-93°C (170-200°F).

Prosessi on hyvin kriittinen syötön koostumuksen suhteen ja reaktio-olosuhteista johtuen prosessi soveltuu ainoastaan dimeerien hydraukseen. On oletettavaa, että komponenttien erotus ei tapahdu niin tehokkaasti kuin olisi suotavaa, sillä lopputuotteeseen kulkeutuu reagoimatonta di-isobuteenia. Maraschino [17] on kehittänyt prosessin, jossa myös mono-olefiinit voidaan hydrata katalyyttisesti tislaamalla. Prosessi on kaksivaiheinen ja siinä on kaksi erillistä tislaukskolonnia. Ensimmäisessä vaiheessa hydrataan dimeerit ja toisessa vaiheessa korkeammassa lämpötilassa ja paineessa monomeerit ja muut reagoimattomat yhdisteet [4].

3.1.5 Bakshi et al. (2001)

Toinen katalyyttisen tislauksen sovellus olefiinien hydraukseen on mainittu Bakshi et al. vuonna 2001 hyväksytyssä patentissa [18]. Sekä Gildert et al. että Bakshi et al. patentit on haettu Catalytic Distillation Technologies -yhtiön nimissä. Eritelty prosessi soveltuu C_3 - C_5 -olefiinien oligomerointiin ja saadun tuoteseoksen hydraamiseen C_8 - C_9 -alkeeneiksi.

Olefiinien hydraus ja reaktiotuotteiden erotus tapahtuu tislaukskolonnissa, jossa on hydrauskatalyyttiä. Katalyyttinä voidaan käyttää muun muassa nikkeliä, kobolttia ja platinaa alumiinikantajan pinnalla. Katalyytin tulisi olla sellaisessa muodossa, että se voi toimia osana tisluslaitteistoa. Suositeltavia ovat metalli- tai polymeeriverkkoihin asetetut ekstrudaatit tai pallomaiset katalyyttipartikkelit. Esimerkkinä on mainittu kaupallinen Calsicat E144SDU -katalyytti. Partikkeleiden efektiivisen pinta-alan tulee olla tarpeeksi suuri jotta haluttu konversio voidaan saavuttaa, mutta katalyyttipartikkeleiden koon tulee kuitenkin olla riittävä, jotta painehäviö kolonnissa ei kasva liian suureksi.

Hydrausprosessin lämpötilaan voidaan säätää muuttamalla kolonnin painetta, sillä neste on kolonnissa aina kiehumispisteessään. Mikäli halutaan hydrata ainoastaan dieenejä, tulee lämpötilan olla maksimissaan $77-93^{\circ}\text{C}$ ($170-200^{\circ}\text{F}$). Monomeerien hydraukseen tarvittava lämpötila on korkeampi, noin $93-177^{\circ}\text{C}$ ($200-350^{\circ}\text{F}$). Mikäli kolonnin paine säädetään sellaiseksi, että dimeerit pysyvät kolonnissa katalyyttialueella, voidaan saavuttaa erittäin korkea konversio. On kuitenkin epäselvää, onko kolonnia mahdollista säätää tarpeeksi tarkasti.

Vety syötetään kolonnin alaosasta ja hydrattavat olefiinit ylempää. Haluttu lopputuote saadaan talteen pohjatuotteena. Vety, reagoimattomat monomeerit ja syötössä olevat alkaanit saadaan talteen ylitteenä, joka kondensoidaan erillisellä jäähdyttimellä. Osa ylitteestä kierrätetään takaisin kolonniin palautusvirtana, osa poistetaan tisleenä. Vety voidaan kierrättää takaisin vetysyöttöön.

Jatkuvan palautuksen ansiosta katalyyttikappaleiden pinnalle kondensoituu jatkuvasti di-isobuteenia. Tämän katsotaan parantavan reaktorin tehokkuutta.

Catalytic Distillation Technologies on esitellyt kaupallisen prosessin nimeltään CDHydro, jossa hyödynnetään edellä mainitun kaltaista teknologiaa C₄, C₅ ja C₆ – jakeiden sekä bentseenin hydraukseen. Erona Bakshi *et al.* kehittämään prosessiin on se, että CDHydro –prosessissa haluttu tuote otetaan talteen ylitteenä ja ei-toivotut raskaammat jakeet erottuvat alitteeseen [4].

3.1.6 Webber *et al.* (2001)

Webber *et al.* patentoivat vuonna 2001 Equistar Chemicals -yhtiölle iso-oktaanin valmistusmenetelmän, jolla dimerointilohkosta tulevasta olefiiniseoksesta voidaan poistaa siinä mahdollisesti olevia oksygenaatteja (MTBE, tert-butyylialkoholi) hydrausreaktion yhteydessä [19]. Prosessi voidaan suorittaa joko yhdessä tai kahdessa vaiheessa. Yhden vaiheen menetelmässä hydraus suoritetaan sellaisissa olosuhteissa, että oksygenaattit hajoavat hiilivedyiksi ja vedeksi iso-okteenin hydrauksen kanssa samanaikaisesti. Patentin mukaan oksygenaattien hajotus on mahdollista suorittaa yhdessä vaiheessa 150-300°C lämpötilassa ja yli 200 psig (14,8 bar) paineessa. Tämä menetelmä saattaa kuitenkin aiheuttaa epätoivottuja sivureaktiota, eikä siksi ole suositeltava. Kahden vaiheen menetelmässä ensimmäisessä vaiheessa suoritetaan iso-okteenin selektiivinen hydraus iso-oktaaniksi ja toisessa vaiheessa suhteellisen nopeasti korkeammassa paineessa ja lämpötilassa oksygenaattien hajotus. Ensimmäinen vaihe suoritetaan 50-200°C lämpötilassa ja toinen vaihe 150-300°C lämpötilassa. Toisessa vaiheessa voidaan käyttää vetyä, mutta se ei ole pakollista.

3.1.7 McCulloch et al. (2003)

McCulloch et al. [20] ovat patentoineet UOP Inc.:lle kehittämänsä prosessin, jolla olefiinivirrasta voidaan poistaa oksygenaattit ja rikkiyhdisteet likimain täydellisesti hydrauksen yhteydessä. Lopputuotteen oksygenaattipitoisuuden kerrotaan olevan alle 100 ppm, jopa luokkaa 1 ppm. Olefiinien konversio prosessissa on käytännössä 100%. Erityisesti prosessi soveltuu isobuteenin dimerointituotteiden hydraamiseen iso-oktaaniksi ja muiksi halutuiksi tuotteiksi. Pääasiallisesti patentti keskittyy käsittelemään prosessissa käytettävää katalyyttiä.

Käytettävä katalyytti koostuu suositeltavasti 2-5 p-% nikkelistä, 5-15 p-% molybdeenistä, vähintään 5,5 p-% rikistä, enintään 0,05 p-% fosforista ja enintään 0,3 p-% piistä huokoisella alumiinikantajalla. Katalyytin myrkyttyminen rikillä on huomattavasti vähäisempää kuin perinteisillä nikkeli- ja platinapitoisilla hydrauskatalyyteillä. Katalyytin hyviin ominaisuuksiin kuuluu lisäksi sen kyky muuttaa syötössä olevat orgaaniset rikkiyhdisteet täydellisesti vetysulfidiksi, joka voidaan poistaa reaktiotuotteiden joukosta, mahdollistaen lähes rikittömän lopputuotteen. Katalyytillä voidaan lisäksi suositelluissa prosessiolosuhteissa krakata C₁₂-olefiinejä C₈-olefiineiksi ja isobuteeniksi.

Hydraukseen käytetään kiintopetireaktoria. Hydrausreaktio tapahtuu kaasufaasissa, likimain 230°C lämpötilassa. Suositeltava reaktorin ulostulolämpötila on 274°C, sillä tässä lämpötilassa tuotteen C₁₂-hiilivetyjen määrän todetaan vähenevän 30 % 12 painoprosentista 9 painoprosenttiin tuotteen määrästä. Tämän vähennyksen kerrotaan parantavan tuotteen oktaanilukua huomattavasti. Lämpötila 274°C on lisäksi optimaalinen C₈-hiilivetyjen krakkautumisen estämisen kannalta. Suositeltava vety-hiilivetysuhde reaktorin syötössä on välillä 1,6:1 ja 2,2:1. Käyttökustannusten optimoinnin kannalta suositeltava paine reaktorissa on 1724–2413 kPa (250–350 psi). Vaihtuman (LVSH) tulisi olla 5-8 h⁻¹.

Patentin ydin on katalyytissä, joka kestää sekä syötössä olevia oksygenaatteja että rikkiä ja poistaa ne syötöstä hydrausprosessin yhteydessä. Katalyytin tulee lisäksi kyetä hydraamaan syötön olefiinit likimain täydellisesti.

3.1.8 *Di Gerolamo et al. (2003)*

Di Gerolamo *et al.* [21] ovat hakeneet huhtikuussa 2003 patenttia Snamprogettille kehittämälleen prosessikonfiguraatiolle, jonka kerrotaan soveltuvan erityisen hyvin rikkipitoisten, isobuteenia sisältävien tuotevirtojen hydraamiseen. Prosessissa syöttövirrasta erotetaan yhden tai useamman tislauskolonnin avulla C₄-olefiineja ja sitä kevyempiä yhdisteitä sisältävä jae ja kaksi erillisissä reaktoreissa hydrattavaa jaetta, joista raskaampi sisältää huomattavasti enemmän rikkiä kuin kevyempi jae. Vähemmän rikkiä sisältävä jae hydrataan nikkeli-, platina-, tai palladiumkatalyytillä. Di Gerolamo *et al.* mukaan nikkelikatalyytti sietää ainoastaan 1 ppm rikkiä syöttövirrassa, kun taas jalometallikatalyyttiä käytettäessä syötön rikkipitoisuus voi olla enintään 10 ppm. Tätä rikkipitoisemman pohjatuotteen hydraamiseen käytetään vähemmän aktiivista, mutta paremmin rikkiä sietävää Ni/Co- tai Ni/Mo-katalyyttiä. Pohjatuotteen osuus on tyypillisesti 10-40 % hiilivetysyötön määrästä riippuen syötön rikkipitoisuudesta.

Annetussa esimerkissä 89,7 p-% C₈-olefiineja, 9,7 p-% C₁₂-olefiineja ja 50 ppm rikkiä sisältävä hiilivetysyöttö tislattiin lasisessa 50-pohjaisessa tislauskolonnissa ilmanpaineessa ja 108°C lämpötilassa. Syötön verrattain suuresta rikkipitoisuudesta johtuen tisleeseen voitiin johtaa 70 % syötöstä, jolloin tisleen rikkipitoisuudeksi saatiin 6 ppm. Pohjatuotteen rikkipitoisuudeksi muodostui 151 ppm. Tisle hydrattiin kaupallisella 0,5 p-% Pd-katalyytillä 100°C lämpötilassa. Vaihtuma hydrausreaktorissa oli 3 h⁻¹ (olefiinin tilavuusvirta/katalyytin tilavuus) ja vedyn osapaine 2 MPa. Hydrauksella saavutettiin yli 99,9 % konversio olefiineille. Pohjatuote hydrattiin Ni/Mo-katalyytillä 5 MPa:n paineessa ja 280°C lämpötilassa. Vaihtuma tässä reaktorissa oli 1 h⁻¹. Näissä olosuhteissa olefiinien

konversioksi saatiin likimain 97 %. Kun hydraustuotteet yhdistettiin, saatiin lopputuote jonka rikki- ja olefiinipitoisuus oli alle 2 ppm ja olefiinipitoisuus alle 1 % lopputuotteen määrästä.

Patenttihakemus koskee prosessia, jossa hydrattava tuote erotetaan tislamalla kahteen tai useampaan jakeeseen ja jakeet hydrataan erikseen eri katalyyttejä käyttämällä. Hakemuksessa haetaan lisäksi patenttia kahdelle erilaiselle prosessikonfiguraatiolle, joista toisessa on yksi tislauskolonni ja toisessa kaksi erillistä kolonnia.

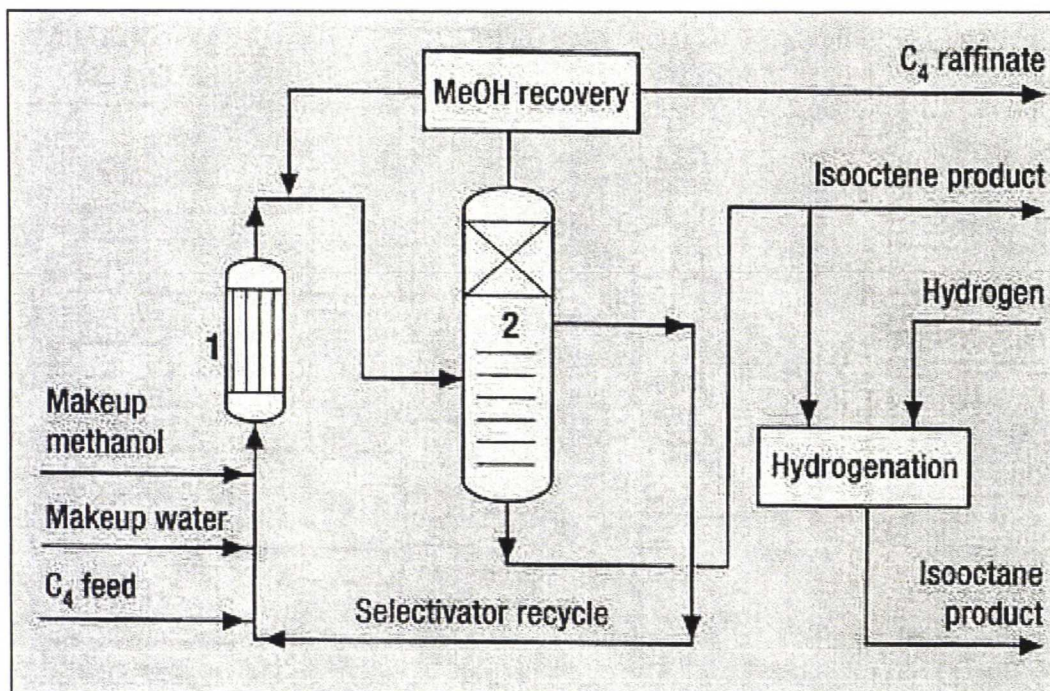
3.2 Kaupalliset iso-oktaaniprosessit

3.2.1 CDIsoether

Snamprogetti kehitti teknologian maailman ensimmäiseen kaupalliseen MTBE:n tuotantoyksikköön, joka käynnistettiin Ravennassa, Italiassa, vuonna 1973 [10], [22]. Yhtiö sai vuonna 1998 patentoitua teknologian, jolla on mahdollista tuottaa MTBE:ä ja iso-okteenia samalla prosessilla [23]. Prosessi ei kuitenkaan mahdollistanut pelkän iso-okteenin tuotantoa ilman samanaikaista MTBE:n tuotantoa. Patentin kuvaamaan teknologiaan perustuvan kaupallisen prosessiratkaisun nimi on Isoether DEP. Prosessilla on mahdollista valmistaa iso-oktaania hydraamalla iso-okteeni erillisessä hydrayksikössä. Hydraukseen käytetään BASF:n hydrausteknologiaa [22].

Snamprogettin ja Catalytic Distillation Technologies -yhtiöiden yhdessä markkinoima CDIsoether -prosessi on jatkoa MTBE -prosesseihin liittyvälle tuotekehitykselle. Prosessin avulla voidaan valmistaa joko iso-oktaania, iso-okteenia tai MTBE -tuotteita, erikseen tai yhdessä. Prosessi voidaan asentaa jo olemassa olevaan Snamprogettin suunnittelemaan MTBE:n tuotantolaitteistoon, tarvittavat lisäosat ovat yksi tai kaksi erotinta ja hydrausosio [3]. Hydrausreaktorina käytetään tavanomaista triklopetireaktoria. Käytettävä

katalyytti riippuu syötön laadusta: puhtaan isobuteenisyötön hydraamiseen käytetään nikkelikatalyyttiä, epäpuhtaampien syöttövirtojen hydraamiseen joko palladium- tai nikkeli-molybdeenikatalyyttiä [10]. Kuvassa 2 on esitetty CDIsoether –prosessin yksinkertainen virtauskaavio.

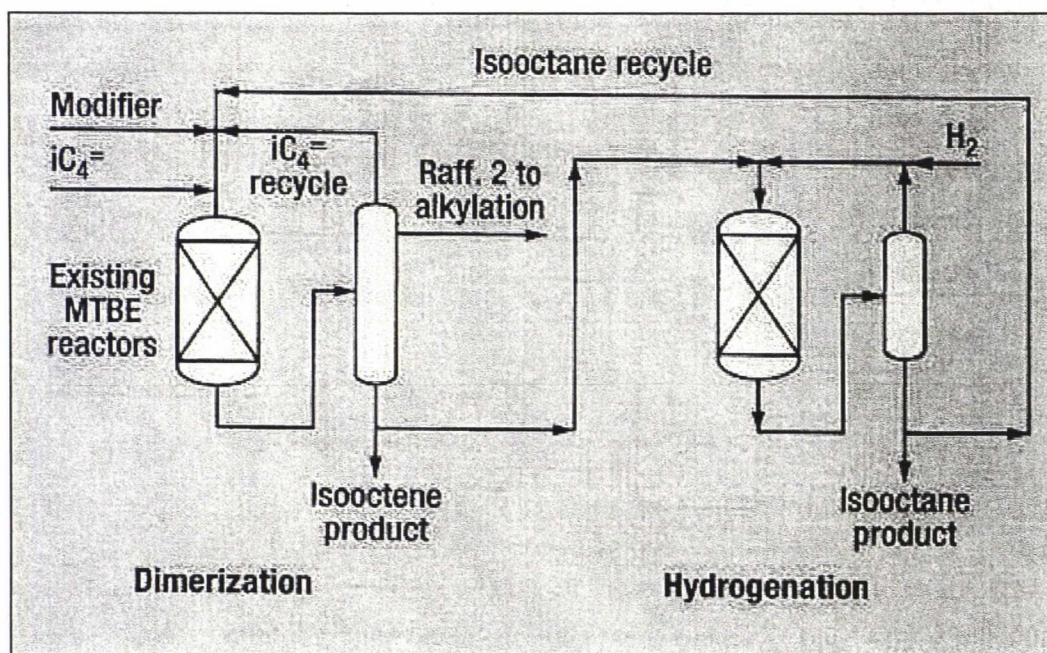


Kuva 2. CDIsoether –prosessin virtauskaavio [4].

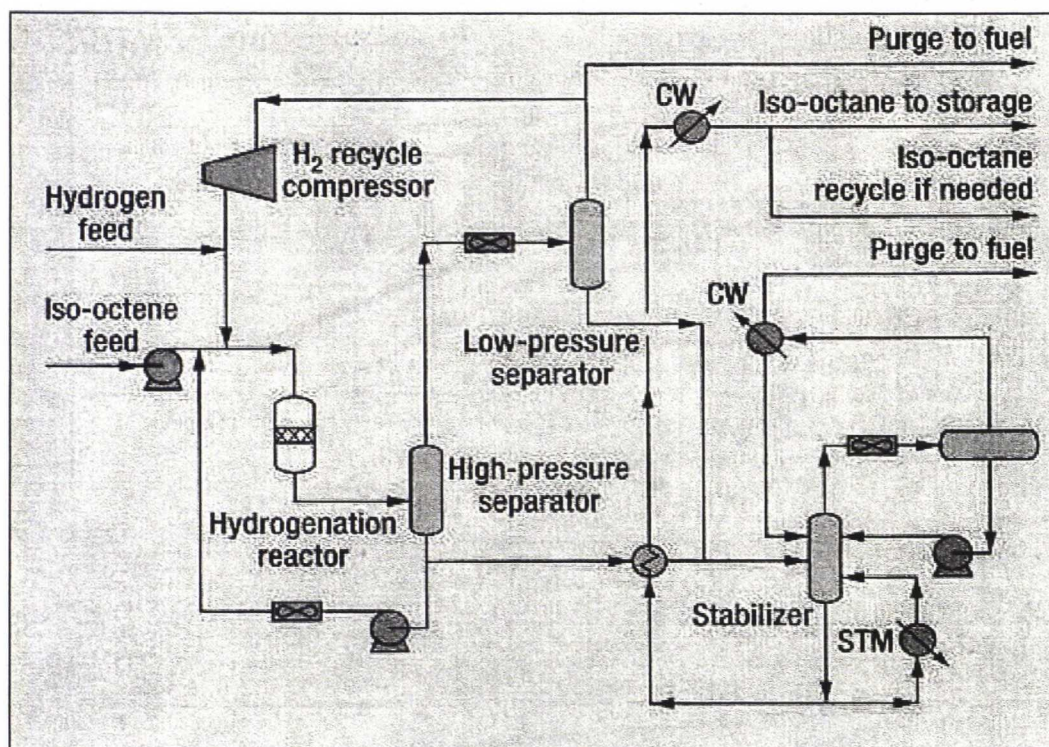
3.2.2 Alkylate 100

Lyondell Chemical Company markkinoi kehittämänsä Alkylate 100 –prosessia yhdessä Aker-Kvaerner -yhtiön kanssa. Alkylate 100 –prosessin avulla voidaan MTBE –laitos pienin muutoksin saada tuottamaan joko iso-okteenia tai iso-oktaania. Muutosten jälkeenkin prosessia voidaan tarvittaessa käyttää MTBE:n valmistukseen. Hydraus suoritetaan tavanomaisin keinoin nikkelikatalyytillä triklepetireaktorissa, mutta hydrausreaktio on patentoitu [24]. Reagoimaton vety kierrätetään takaisin hydrausreaktorin syöttöön: näin voidaan sekä vähentää vedyn kulutusta, että helpottaa vedyn osapaineen säätämistä reaktorin sisääntulossa.

Kuvassa 3 on esitetty yksinkertainen virtauskaavio Alkylate 100 –prosessille ja kuvassa 4 on prosessin hydrauslohko hieman tarkemmin esitettynä.



Kuva 3. Alkylate 100 –prosessin virtauskaavio [4].

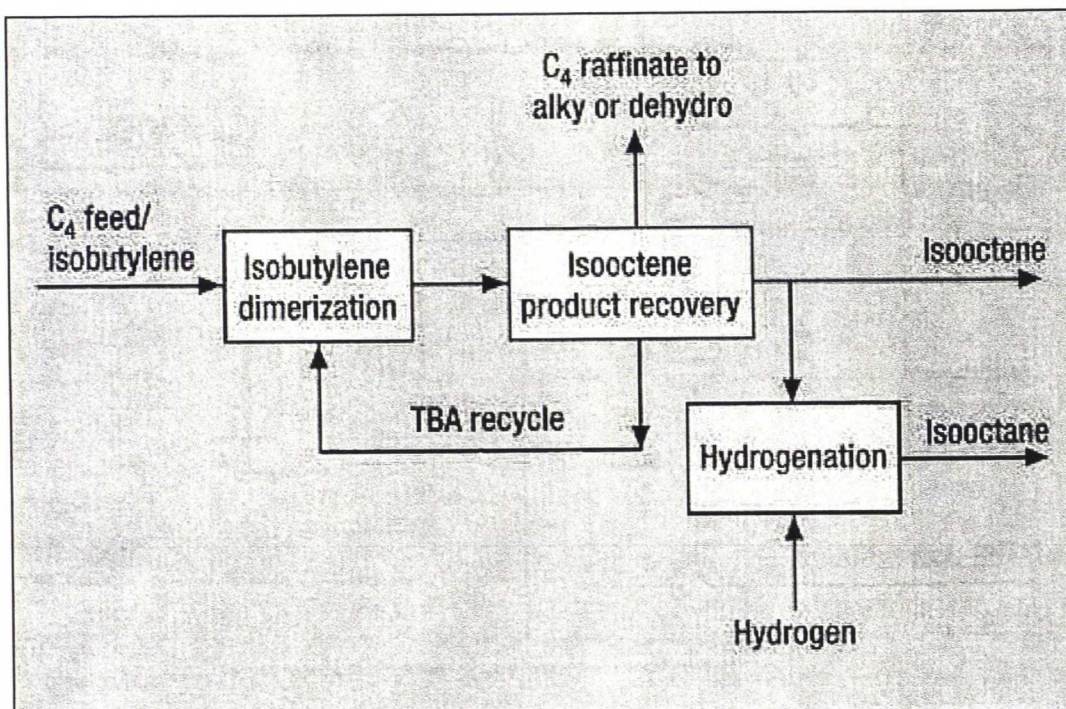


Kuva 4. Alkylate 100-prosessin hydrausosan virtauskaavio [25].

Lyondell Chemical Company omistaa 70,5 % Equistar Chemicals -yhtiöstä [26]. Ei ole mahdollista täysin varmasti tietää, liittyykö Webber *et al.* Equistar Chemicals:lle patentoima hydrausprosessi [19] Alkylate 100 -prosessiin. Alkylate 100 -prosessia markkinoidaan kuitenkin muun muassa sillä, että saatavassa iso-oktaanituotteessa on minimaalinen määrä oksygenaatteja [27]. Alkylate 100 -prosessin hydrausreaktorissa syötön lämpötilan tulee olla likimain 150°F (65°C) eikä lämpötilan nousu reaktorissa saa olla suurempi kuin 150°F (83°C). Vedyn osapaineen tulee olla reaktorissa likimain 250 psig (18,3 bar) [25]. Olosuhteet eivät täysin vastaa patentissa mainittuja hydrausolosuhteita.

3.2.3 NExOCTANE

NExOCTANE on Neste Engineering Oy:n kehittämä prosessi, jolla isobuteenista saadaan dimeroinnin ja hydrauksen avulla valmistettua iso-oktaania. NExOCTANE -prosessi on suunniteltu siten, että muunnettaessa MTBE:n valmistukseen käytetty yksikkö valmistamaan iso-oktaania ovat muuntokustannukset mahdollisimman pienet. Isobuteenin dimerointiin voidaan käyttää jo olemassa olevaa MTBE-reaktoria ja jopa samaa katalyyttiä. Dimerointi suoritetaan nestefaasissa happaman ioninvaihtohartsikatalyytin avulla. Parhaan mahdollisen konversion saavuttamiseksi suositellaan kuitenkin katalyytin vaihtamista hieman paremmin lämpöä kestäväään laatuun ja reaktorin tilavuuden lisäystä [1]. Lämmönsiirtimiä voidaan joutua asentamaan reaktorien välille selektiivisyyden parantamiseksi. Iso-okteeni erotetaan tislaamalla, mihin voidaan hyödyntää jo olemassa olevaa erotuslaitteistoa. Saatu iso-okteenituote voidaan hydrata iso-oktaaniksi. Tähän voidaan soveltaa Neste Engineering Oy:n suunnittelemaa NExSAT -hydrausprosessia [28]. Hydraus suoritetaan triklepetireaktorissa. Kuvassa 5 on esitelty NExOCTANE -prosessista yksinkertainen lohkokaavio.



Kuva 5. NExOCTANE –prosessin lohkokaavio [4].

Dimeroitireaktion selektiivisyyden parantamiseksi dimeroinnissa käytetään apuna tert-butyylialkoholia (TBA), joka muodostuu isobuteenin reagoidessa prosessiin syötettävän veden kanssa [1]. Ennen hydrausta TBA erotetaan isookteenista ja kierrätetään takaisin dimerointiin. Hydrausprosessi ei vaadi vedyn kierrättämistä takaisin prosessiin [4].

Fortum Oil and Gas markkinoi NExOCTANE –prosessia yhdessä Kellogg Brown & Root Inc.:n kanssa.

3.2.4 Yhteenveto

Esitetyistä iso-oktaanin valmistusprosesseista suurin osa ei ole päätynyt kaupallisiksi prosessiratkaisuiksi. Ruys *et al.* [11] sekä Di Gerolamo *et al.* [21] esittämien prosessien testitulokset on saatu aikaan laboratoriomittakaavan laitteistolla, eikä muidenkaan patenttidokumenteissa esitettyjen prosessiratkaisujen toimimisesta teollisuusmittakaavassa ole tietoa. Sekä Webber *et al.* [19] että McCullogh *et al.* [20] pyrkivät patentoimaan sellaisia osia prosessista, joista saattaa myöhemmin olla hyötyä kaupallisen teknologian kehittämisessä tai markkinoinnissa. Pääsisällöltään Webber *et al.* esittämä keksintö on ennalta tunnettu ilmiö, jonka patentoimisella pyritään arvatenkin estämään kilpailevien prosessiratkaisujen markkinointia. McCullogh *et al.* patentoimassa prosessiratkaisussa ei ole mitään muuta uutta kuin käytetty katalyytti, joten tämänkin patentin voidaan olettaa tähtäävän lähinnä muiden prosessi- ja katalyyttiratkaisujen markkinoinnin hankaloittamiseen.

Lähinnä kaupallista toteutusta ovat CDIsoether ja Alkylate 100 –prosessit, joskaan kumpaakaan prosessia ei ole toistaiseksi toteutettu kaupallisessa mittakaavassa eikä yhtään lisenssiä ole myyty. Muun muassa tästä syystä on esitettyihin virtauskaavioihin ja muihin tietoihin syytä suhtautua varauksella. Ainoa todistettavasti sekä prosessiteknisesti että taloudellisesti toimiva iso-oktaanin tuotantoprosessi on tällä hetkellä Neste Engineering Oy:n kehittämä NExOCTANE –prosessi. Taulukossa 2 on esitetty yhteenveto tässä kappaleessa käsitellyistä prosesseista ja prosessiratkaisuista.

Taulukko 2. Yhteenveto iso-okteenin hydrausprosesseista.

Keksijät	Viite	Katalyytti	Reaktorityyppi	Paine [bar]	Lämpötila [°C]	Vety- hiilivety- suhde
Ruys <i>et al.</i> Shell 1941	[11]	Ni, Mo, V, Mn, Fe, Co, W	Putkireaktori	0,67–1,34	275–300 (275–350)	0,5–2,5
Le Page <i>et al.</i> IFP 1980	[12]	Ni, Pt, Pd	Kiintopeti	25–60	150–220	1,5–2,5
Vicari <i>et al.</i> BASF 2000	[13]	Ni, sisältää Si ja Zr	Adiabaattinen reaktori, kaasufaasi	4–7	70–130	60–90
Gildert <i>et al.</i> CDTech 2001	[16]	Pt, Ni, Co, Pd	Pakattu tislauskolonni	Seoksen höyrynpaine	77–93	
Bakshi <i>et al.</i> CDTech 2001	[18]	Pt, Ni, Co	Pakattu tislauskolonni	Seoksen höyrynpaine	77–93 (93–177)	
Webber <i>et al.</i> Equistar Chemicals 2001	[19]	Ni tai muu hydraus- katalyytti		> 14,8	50–200 ja 150–300	
McCulloch <i>et al.</i> UOP Inc. 2003	[20]	NiMo (esisulfi- noitu)	Kiintopeti	17–24	230–274	1,6–2,5
Di Gerolamo <i>et al.</i> Snamprogetti 2003	[21]	Ni, Pd tai Pt sekä Ni/Mo tai Ni/Co		> 50	30–200 (280)	
CDIsoether Snamprogetti, CDTech	[9], [10]	Ni, Pd tai NiMo	Triklepeti			
Alkylate 100 Aker- Kvaerner, Lyondell	[4], [24], [25]	Ni	Triklepeti	18,3 (H ₂ osap.)	65–83	

4 Hydrauskatalyytit

Teollisissa hydrausprosesseissa käytetään katalyyttejä jotka muodostavat pinnalleen epästabiileja hydridejä, eli ne voivat sitoa pinnalleen vetyä. Yleisesti käytettyjä katalyyttimateriaaleja ovat nikkeli, rauta, kupari, platina ja palladium sekä näiden oksidit ja sulfidit [29]. Nikkeli- ja platinakatalyyteissä metalli on useimmiten kantaja-aineen pinnalla siten, että katalyyttipartikkelissa aktiivisen metallin osuus voi vaihdella alle yhdestä massaprosentista aina kuuteenkymmeneen massaprosenttiin. Katalyyttimetallit ovat kalliita, joten mitä vähemmän arvokasta metallia täytyy halutun reaktion ja konversion aikaansaamiseksi käyttää, sitä suotuisampi tilanne. Nikkeli- ja platinakatalyyteissä kantaja-aineena käytetään usein alumiinioksidia (Al_2O_3). Alumiinioksidi on huokoinen materiaali joiden ansiosta katalyyttipartikkelin efektiivinen pinta-ala on suuri ja katalyytti on näin ollen erittäin aktiivinen [8]. Tässä työssä keskitytään vertailemaan nikkeli- ja platinakatalyyttien ominaisuuksia ja soveltuvuutta olefiinien hydraukseen.

4.1 Katalyyttien deaktivoitumisen pääpiirteet

Eräs merkittävimmistä ongelmista liittyen heterogeenisten katalyyttien käyttöön on katalyytin väistämätön deaktivoituminen. Deaktivoitumisella tarkoitetaan katalyytin aktiivisuuden vähenemistä ajan funktiona. Deaktivoituminen on sekä kemiallinen että fysikaalinen prosessi ja se tapahtuu samanaikaisesti pääreaktion kanssa. Deaktivoitumista ei voi välttää, mutta sen nopeutta voidaan hidastaa ja sen aiheuttamia haittoja voidaan vähentää. Katalyytin deaktivoituminen voi olla erittäin nopeaa: teollisuusbensiinin katalyyttisessä krakkauksessa katalyytti koksautuu muutamassa minuutissa, kun taas autojen katalysaattoreiden elinikä voi parhaimmillaan olla kymmeniä vuosia [30]. Katalyytin aktiivisuuden alenemiseen liittyy reaktorin konversion ja selektiivisyyden huononeminen.

Konversion vähenemistä voidaan useimmissa reaktioissa kompensoida esimerkiksi nostamalla vähitellen reaktorin lämpötilaa ja siten parantamalla katalyytin aktiivisuutta. Selektiivisyyteen vaikuttaminen ei kuitenkaan ole niin yksinkertaista, sillä toivottujen että ei-toivottujen reaktioiden nopeudet eivät välttämättä muutu deaktivoitumisen seurauksena samassa suhteessa. Ajan mittaan joko konversio tai selektiivisyys saavuttaa ennalta määrätyn minimirajan ja silloin katalyytti on regeneroitava tai vaihdettava uuteen [31], [32].

Katalyyttien deaktivoituminen voi tapahtua usealla eri tavalla. Forzatti *et al.* [30] jaottelevat deaktivoitumisen neljään eri ryhmään:

1. Myrkyttyminen (Poisoning)
2. Koksaantuminen (Coking or fouling)
3. Sintraantuminen (Sintering)
4. Katalyytin rakenteen muutos (Solid-state transformation)

Katalyytin rakenteen muutoksella Forzatti *et al.* tarkoittavat katalyytin mikrotason rakenteen erittäin ankarissa olosuhteissa tapahtuvia kemiallisia ja fyysisiä muutoksia. Esimerkkinä on mainittu Ni/Al₂O₃ –katalyytissä tapahtuva nikkelin ja alumiinin reagoiminen nikkelialuminaatiksi likimain 1000°C lämpötilassa. Toinen esimerkki on kantaja-aineen, alumiinioksidin, kiderakenteen muutos γ -Al₂O₃ -kiderakenteesta δ -Al₂O₃ –kiderakenteeseen, jonka efektiivinen pinta-ala on paljon pienempi kuin alkuperäisen.

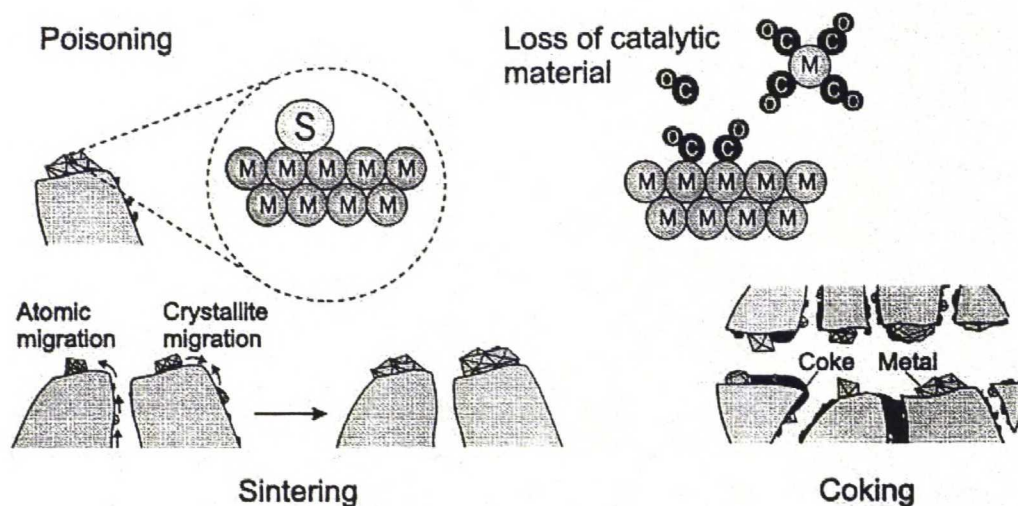
Larsson [33] käyttää väitöskirjassaan hieman erilaista jaottelua. Larssonin nimeämät deaktivoitumisen päätyypit ovat:

1. myrkyttyminen (Poisoning)
2. katalyyttimateriaalin häviäminen (Loss of catalytic material)
3. sintraantuminen (Sintering)
4. koksaantuminen (Coke formation)

Katalyyttimateriaalin häviämisellä Larsson tarkoittaa katalyyttimateriaalin vähittäistä häviämistä kemiallisen reaktion seurauksena; esimerkkinä haihtuvan ja erittäin myrkyllisen nikkelikarbonyylin muodostuminen nikkelikatalyytin reagoissa hiilimonoksidin kanssa. Forzatti *et al.* mainitsevat esimerkkinä vastaavasta ilmiöstä kuparikloridin muodostumisen kuparia sisältävän katalyytin reagoissa kloorin kanssa.

Sintraantumisella tarkoitetaan Forzatti *et al.* mukaan katalyytin aktiivisen pinta-alan vähentymistä katalyytin rakenteellisen muutoksen johdosta. Sintraantumisprosessi on luonteeltaan fysikaalinen ja johtaa ajan myötä katalyytin rakenteen hajoamiseen. Sintraantumisessa joko yksittäiset atomit tai kidealkiot liikkuvat katalyytin pinnalla ja yhtyvät suuremmiksi kokonaisuuksiksi. Tästä on seurauksena suurimpien kidealkioiden kasvaminen ja pienimpien häviäminen. Tästä seuraa katalyytin aktiivisuuden väheneminen ajan myötä. Sintraantumista edistää korkea lämpötila. Forzatti *et al.* yhtenä deaktivoitumisen päätyyppinä mainitsemalla katalyytin rakenteen muutosta voidaan pitää sintraantumisen erikoistapauksena. Kuvassa 6 on esitetty katalyytin deaktivoitumisen eri päätyypit Larssonin mukaan.

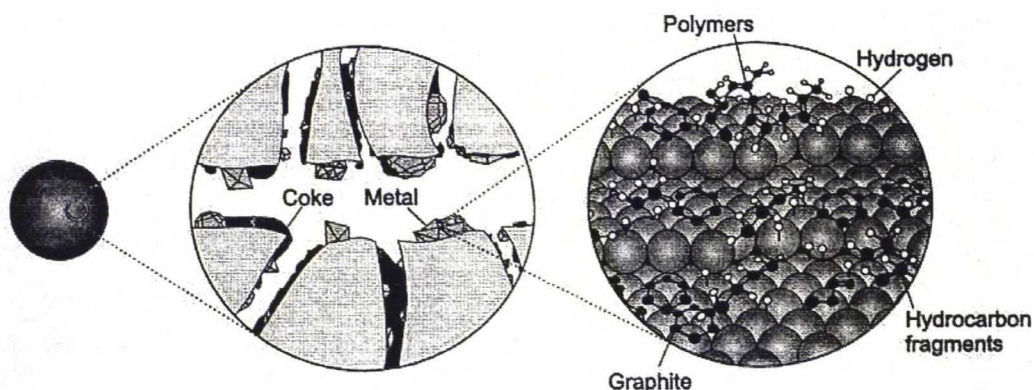
Pääasiallisia katalyytin deaktivoitumisen aiheuttajia iso-okteenin ja muiden olefiinien hydrausprosesseissa ovat myrkyttyminen ja koksaantuminen. Sintraantumisen ja muiden mainittujen deaktivoitumismenetelmien merkitys katalyytin aktiivisuuden vähenemiseen on huomattavasti vähäisempi.



Kuva 6. Katalyytin deaktivoitumisen päätyypit Larssonin [33] mukaan.

4.2 Katalyytin koksaantuminen

Kun orgaaniset komponentit reagoivat katalyytin pinnalla, tapahtuu haluttujen reaktioiden lisäksi aina myös ei-toivottuja sivureaktioita. Yleisiä sivureaktioita hydrauksessa ovat katalyytin pinnalle adsorboituneiden pitkäketjuisten olefiinien polymeroitumisreaktiot. Näissä sivureaktioissa syntyneet tuotteet voivat kiinnittyä katalyytin pintaan muodostaen yhtenäisen hiilikerroksen joka peittää katalyytin aktiivisia kohtia, tukkii katalyytin huokosia ja johtaa näin ollen ajan kuluessa katalyytin aktiivisuuden vähenemiseen. Ilmiöstä käytetään nimitystä koksaantuminen [30], [33].



Kuva 7. Koksi katalyytin pinnalla [33].

Kuvassa 7 havainnollistetaan koksen esiintyminen katalyytipartikkelin pinnalla. Koksen koostumukselle ei ole olemassa tarkkaa määritelmää, sillä se riippuu aina prosessissa käytetyistä hiilivedyistä, reaktio-olosuhteista ja monesta muusta seikasta, kuten katalyytin iästä [30]. Koksen koostumus vaihtelee lämpötilan mukaan siten, että matalissa lämpötiloissa syntyy enemmän polymeerejä ja korkeassa lämpötilassa grafiittia [33]. Larsson määrittelee koksiksi kaiken katalyytin pintaan tarttuneen materiaalin, joka voidaan havaita esimerkiksi punnitsemalla. Määritelmä on käytännön kannalta toimiva, mutta sen mukaan esimerkiksi katalyytin huokosiin tarttunut öljy täyttää myös koksen tunnusmerkit. Larsson toteaa, että aina kun reaktiossa on mukana hiilivetyjä, syntyy myös koksia. Se, että katalyytti ei näytä mustuneelta, ei tarkoita etteikö koksia sen pintaan muodostuisi.

Koksaantumista voidaan koittaa estää monin keinoin. Koksen muodostuessa saavutetaan tasapaino muodostumisreaktion ja koksen hajoamisen välillä. Hajoaminen tapahtuu kaasujen (H_2 , H_2O , O_2) reagoidessa koksen kanssa metaaniksi, hiilimonoksidiksi ja muiksi hiilen oksideiksi. Yksi tärkeimmistä keinoista ehkäistä koksen muodostumista on yrittää ajaa prosessia sellaisissa olosuhteissa, joissa koksen muodostumisreaktion tasapaino on vahvasti koksen hajoamisen puolella. Tämä voidaan saavuttaa esimerkiksi syöttämällä prosessiin ylimäärin vetyä. HDS (hydrodesulfurization) –prosesseissa katalyytin ikä on karkeasti ottaen verrannollinen vedyn osapaineen neliöön. Katalyytin materiaalilla on myös merkitystä koksen muodostumisen kannalta: nikkelikatalyytin herkkyyttä koksaantumiselle voidaan vähentää lisäämällä katalyyttiin pieniä määriä emäksisiä maametalleja kuten kaliumia [30]. Tinan lisäämisellä platinakatalyyttiin on todettu olevan erinomainen kyky vähentää koksaantumisen haittavaikutuksia. Katalyytipartikkelit, joissa metallin kidealkiot ovat kooltaan pieniä, on todettu olevan vähemmän herkkiä koksaantumiselle [33] kuin suurempikiteiset partikkelit.

4.3 Katalyyttien myrkyttyminen

4.3.1 Katalyyttimyrkkyjen jaottelu

Katalyyttimyrkyt voidaan jakaa reversiibeleihin ja irreversiibeleihin myrkkyihin. Forzatti *et al.* [30] mukaan reversiibelissä myrkyttymisessä katalyyttimyrkky ei muodosta pitävää sidosta katalyyttimateriaalin kanssa ja katalyytin aktiivisuuden palauttamiseen riittää usein myrkyn poistaminen syötöstä. Reversiibelejä myrkkyjä nikkeli- ja platinakatalyyteille ovat esimerkiksi raskaat eetterit. Mikäli myrkky aiheuttaa pysyviä vaurioita katalyyttiin, voidaan myrkkyä pitää irreversiibelinä [30]. Raskasmetallit, kuten lyijy, arseeni ja elohopea ovat irreversiibelejä myrkkyjä nikkeli- ja platinakatalyyteille.

Katalyyttimyrkyt voidaan myös jakaa selektiivisiin ja ei-selektiivisiin myrkkyihin. Ei-selektiiviset myrkyt kiinnittyvät mihin tahansa vapaaseen pintapaikkaan katalyytillä ja tämän seurauksena katalyytin aktiivisuuden aleneminen on suoraan verrannollinen adsorboituneen myrkyn määrään. Selektiiviset myrkyt kiinnittyvät tiettyihin kohtiin katalyytillä ja adsorboituneen myrkyn määrän ja katalyytin aktiivisuuden alenemisen suhde on monimutkaisempi. Selektiiviset myrkyt vaikuttavat usein aktiivisuuden ohella myös katalyytin selektiivisyyttä huonontavasti, sillä osa pintapaikoista myrkyttyy toisten säilyessä koskemattomina.

4.3.2 Katalyyttien aktiivisuuden palautus

Katalyyttien aktiivisuutta voidaan yrittää palauttaa perinteisesti kahdella eri tavalla. Katalyytin regeneroinnissa koksi poltetaan pois katalyytin pinnalta korkeassa lämpötilassa hapetta apuna käyttäen [31]. Katalyytin reaktivointi voidaan suorittaa vetykäsittelyllä, yleensä alhaisemmassa lämpötilassa kuin regenerointi. Usein tässä yhteydessä puhutaan myös redusoinnista (reduction) tai

pelkistämisestä. Kirjallisuudessa käytetään usein sanaa regenerointi, kun tarkoitetaan mitä tahansa tapaa palauttaa katalyytin aktiivisuus.

4.3.3 Nikkelikatalyytin myrkyttyminen ja regenerointi

Nikkelikatalyytti on herkkä myrkyttymään. Tyypillisiä myrkyjä nikkelikatalyyteille ovat erilaiset metallit, kuten lyijy, elohopea, arseeni, sinkki ja niiden johdannaiset kuten AsH_3 . Myös fosforiyhdisteet kuten PH_3 myrkyttävät helposti nikkelikatalyytin [31], [34]. Nikkelin reagoidessa hiilimonoksidin kanssa syntyy erittäin myrkyllistä nikkelikarbonyyliä, jonka muodostuminen johtaa myös katalyyttimetallin häviämiseen.

Käytännössä pahin olefiinien hydrauksessa esiintyvä myrkky nikkelikatalyytille on rikki. Rikki voi esiintyä joko orgaanisena tai epäorgaanisena yhdisteenä. Hydrauksessa rikkiyhdisteet pelkistyvät helposti vetysulfidiksi (H_2S), joka adsorboituu erittäin hanakasti nikkelikatalyytin pinnalle.

Marécot *et al.* [35] tutkivat erilaisten bentseenin hydrauksessa käytettävien nikkelikatalyyttien myrkyttymistä orgaanisten rikkiyhdisteiden vaikutuksesta, ja päätyivät siihen tulokseen, että pelkistymättömät orgaaniset rikkiyhdisteet ovat nikkelikatalyytille yleisesti ottaen vielä vetysulfidiakin tuhoisampia. Tutkimuksessa käytetyt rikkiyhdisteet olivat tiofeeni, tiolaani, propaanitioli, heksaanitioli ja rikkivety. Myrkyllisimmäksi yhdisteeksi todettiin tiofeeni. Eri kantaja-aineilla todettiin olevan myös vaikutusta katalyytin myrkyttymiseen. Katalyytin partikkelikoon ja myrkyttymisherkkyiden välillä ei todettu olevan lineaarista korrelaatiota.

Jatkotutkimuksessaan Marécot *et al.* [36] tutkivat eri nikkelikatalyyttien myrkyttymistä rikkivedyn vaikutuksesta bentseeniä hydrattaessa. Tutkimuksessa todettiin kaksi erilaista myrkyttymisen mekanismia, joista toinen on pinta- ja toinen bulkkisulfidien muodostuminen. Rikkivedyn todettiin olevan vähemmän

myrkyllistä katalyyteille joihin muodostui lähinnä pintasulfidia ja tämän seurauksena polysulfideja. Katalyyttien, joihin muodostui lähinnä bulkkisulfideja, todettiin olevan herkempiä deaktivoitumaan vetysulfidin vaikutuksesta.

Nikkelikatalyyttien käyttöikää on yritetty pidentää muun muassa valmistamalla katalyyttipartikkeleita, joissa on korkea nikkelipitoisuus. Katalyytin myrkyttymisen on uskottu tapahtuvan nikkelisulfidin (Ni_3S_2) muodostumisen myötä, jolloin katalyytin deaktivoitumisen nopeuden katsotaan olevan kääntäen verrannollinen katalyytin nikkelipitoisuuteen. Poels *et al.* [37] tutkivat 7-22 p-% nikkeliä alumiinikantajalla sisältävien katalyyttien myrkyttymistä orgaanisella rikkiyhdisteellä, dibentsotiofeenillä. Kokeissa käytettiin kaupallista hiilivetyseosta, jonka aromaattipitoisuus oli 0,5 tilavuus-%; seoksen tarkempaa koostumusta ei kerrottu. Tutkimuksen mukaan nikkelin myrkyttymisestä seuraava aktiivisuuden aleneminen aiheutuu pintasulfidin Ni-S muodostumisesta, eikä kokeessa havaittu lainkaan nikkelisulfidin muodostumista. Kokeet suoritettiin 150-200°C lämpötiloissa, rikkipitoisuuden ollessa syötössä likimain 4-30 ppm. Kokeiden tuloksena todettiin, että kokeen olosuhteissa nikkelikatalyytin deaktivoitumisen nopeus ei ole suoraan verrannollinen katalyyttipartikkelissa olevan nikkelin määrään, vaan nikkelin pinta-alan ja katalyyttipartikkelin painon väliseen suhteeseen. Huomioitavaa on, että myös nikkelisulfidi katalysoi jonkin verran hydrausreaktiota, joskin sen aktiivisuus on puhdasta nikkeliä alempi.

Poels *et al.* [37] mukaan myrkyttyneeltä nikkelikatalyytiltä voidaan poistaa koksi käsittelemällä sitä ilmalla 350°C lämpötilassa, mutta käsittelyllä ei onnistuta poistamaan rikkiä katalyytiltä. Käsittelyn seurauksena katalyytillä havaitaan sintraantumista. Samansuuntaisia tuloksia saadaan myös käsittelemällä katalyyttiä vetyvirralla. Artikkelissa todetaan, että perinteisin regenerointimetodein nikkelikatalyytille adsorboitunutta rikkiä ei saada poistettua.

Vradman *et al.* [38] kokeilivat nikkelikatalyytin vetykäsittelyä 100-200°C lämpötilassa, mutta onnistuivat palauttamaan ainoastaan 13 % katalyytin alkuperäisestä aktiivisuudesta. Katalyytin regeneroinnilla saavutettiin 78 %

aktiivisuuden palautus. Vradman *et al.* esittelevät menetelmän regeneroida myrkyttynyt nikkelikatalyytti käyttämällä ylikriittistä hiilidioksidia 41 MPa paineessa, mutta menetelmä tuskin sopii laajamittaiseen teolliseen käyttöön.

4.3.4 Platinakatalyytin myrkyttyminen ja regenerointi

Metallit kuten arseeni, lyijy, elohopea, sinkki ja niiden yhdisteet, kuten AsH_3 ovat tuhoisia platinakatalyytin aktiivisuudelle. Muita myrkkyjä ovat muun muassa hiilimonoksidi ja fosforiyhdisteet, kuten PH_3 [30], [34]. Klooriyhdisteet, kuten HCl heikentävät Al_2O_3 -kantajaa ja vähentävät katalyytin aktiivista pinta-alaa [39]. Kuten nikkelille, myös platinalle käytännössä yleisin olefiinien hydrauksessa esiintyvä myrkky on rikki eri muodoissaan. Rikkivety adsorboituu erittäin herkästi platinakatalyytin pinnalle peittäen katalyytin aktiivisia kohtia ja huonontaan katalyytin aktiivisuutta. Lin *et al.* [40] tutkivat menetelmiä vähentää platinakatalyytin herkkyyttä rikkimyrkyttymiselle ja totesivat palladiumin lisäämisen platinan joukkoon parantavan katalyytin rikinsietokykyä.

Mathieu *et al.* [41] mukaan platinakatalyytin myrkyttymistä rikkivedyllä kuvaavat yhtälöt 1-3.



Chiou *et al.* [39] esittävät, että rikkivety adsorboituu platinakatalyytin pinnalle yhtälöiden 4 ja 5 mukaisesti:



Nasri *et al.* [42] tutkivat $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -katalyytin myrkyttymistä rikkivedyllä ja päätyivät esittämään kahta eri tapaa, jolla katalyytin myrkyttyminen voi tapahtua.

Heidän mukaansa rikki voi joko reagoida suoraan platinan kanssa muodostaen pintasulfidia Pt-S, tai se voi reagoida kantaja-aineen kanssa, jolloin kantaja-aineen kiderakenne voi muuttua. Nasri *et al.* mukaan katalyytin regenerointi on mahdollista, mutta sen ominaisuuksia ei saada täydellisesti palautettua. Samansuuntaisiin tuloksiin päätyivät myös Chiou *et al.* [39], jotka epäilivät aktiivisuuden pysyvän vähenemisen johtuvan mahdollisesti platinan kasaantumisesta isommiksi kasaumiksi rikin vaikutuksesta.

Rikin reagoimisesta kantajana toimivan alumiinioksidin kanssa ovat raportoineet myös Mathieu *et al.* [41] ja Arastegua *et al.* [43]. Mathieu *et al.* mukaan katalyytin ominaisuudet palautuvat täydellisesti, kun katalyytti regeneroidaan aluksi hapella 300°C lämpötilassa ja tämän jälkeen pelkistetään vedyllä 200°C lämpötilassa. Korkeammassa lämpötilassa pelkistettäessä katalyytti myrkyttyy uudestaan ja menettää aktiivisuutensa. Arastegua *et al.* mukaan ilmiö johtuu pintasulfaatin hapettumisesta ja rikin siirtymisestä kantaja-aineen pinnalle reaktioyhtälön 6 mukaisesti.



Teorian mukaan rikki voi vaihtaa paikkaa katalyyttimetallin ja kantaja-aineen välillä, täten katalyytin ominaisuudet voidaan palauttaa hapettamalla rikki sulfaatiksi, joka kiinnittyy kantaja-aineeseen. Chang *et al.* [44] esittävät, että alumiinikantajan pinnalle adsorboitunut rikkivety voi diffundoitua Pt-alumiini – rajapintaan ja reagoida platinan kanssa muodostaen platinasulfideja. Platinasulfidien muodostuessa kantajan pinnalle adsorboitunut rikkivety heikentää alumiinin ja platinan välistä vuorovaikutusta mahdollistaen platinapartikkelien kulkeutumisen kantaja-aineen pinnalla ja kerääntymisen suuremmiksi kasaumiksi. Chang *et al.* esittävät myös toisen, rinnakkaisen teorian platinapartikkeleiden kasaantumisesta. Koska platinasulfidien sulamispiste on selvästi alempi kuin platinan, saattaa rikkivedyn reagointi platinan kanssa aiheuttaa muodostuneiden sulfidien sulamista ja kerääntymistä isommiksi platinakasaumiksi. Kasaumien

muodostuminen vähentää katalyytin aktiivista pinta-alaa ja vähentää täten katalyytin aktiivisuutta.

Jatkotutkimuksessaan Chang *et al.* [45] esittävät platinakatalyytin aktiivisuuden vähenemisen rikkimyrkytyksen seurauksena johtuvan platinasulfidin PtS muodostumisesta, rikkivedyn adsorboitumisesta katalyytin aktiivisiin kohtiin ja platinapartikkeleiden kasautumisesta ja partikkeliin koon kasvamisesta. Chang *et al.* toteavat myös, että vetykäsittelyllä 723 K (450°C) lämpötilassa on mahdollista poistaa katalyytin pinnalle adsorboitunut H₂S sekä pelkistää muodostunut PtS, mutta vetykäsittelyllä ei saada katalyytin kasautumisesta johtuvaa aktiivisuuden alenemista korjattua.

4.4 Rikinpoisto

Koska sekä nikkeli- että platinakatalyytit ovat erittäin herkkiä myrkyttymään rikin vaikutuksesta, on hydraukseen syötettävän hiilivetyvirran rikinpoistoon kiinnitettävä erityistä huomiota. Rikkiyhdisteiden taipumus myrkyttää metallikatalyytti riippuu yhdisteen vapaiden elektroniparien määrästä, sekä ligandien rikkiatomia suojaavasta vaikutuksesta [46]. Helpoiten katalyytin myrkyttää tämän teorian mukaan H₂S, sitten SO₂ ja SO₄²⁻. Hydrauksessa esiintyvän rikin määrä ja laatu riippuu syöttövirran alkuperästä. Kaikki esitellyt kaupalliset iso-oktaanin valmistusprosessit voivat käyttää syöttöinänsä esimerkiksi katalyyttisen krakkauksen tai isobuteenin selektiivisen dehydrauksen tuotevirtoja [4], [24], joten syöttövirtojen rikkipitoisuus ja rikkiyhdisteiden luonne voi vaihdella suurestikin. Tiettyssä prosessissa käytetään kuitenkin pääasiallisesti yhdenlaista syöttöä, joten rikinpoisto on mahdollista räätälöidä kuhunkin tilanteeseen sopivaksi.

Yleisimpiä bensiinikomponenttien valmistuksessa esiintyviä rikkiyhdisteitä ovat erilaiset orgaaniset rikkiyhdisteet, kuten merkaptaanit ja tiofeenit, sekä epäorgaaniset sulfidit, lähinnä rikkivety. Katalyytin myrkyttämisen lisäksi rikillä

on muitakin haitallisia ominaisuuksia. Bensiinissä olevat rikkiyhdisteet hapettuvat polttoaineen palaessa rikin oksideiksi, pääasiallisesti rikkidioksidiksi, jonka on jo pitkään tiedetty aiheuttavan muun muassa happosateita ja maaperän sekä vesistöjen happamoitumista. Jotta rikin aiheuttamat haitat ympäristölle ja ihmisille saataisiin minimoitua, on polttoaineiden rikkipitoisuuden enimmäismäärät määritelty lainsäädännössä. Ennen vuotta 2000 suurin sallittu bensiinin ja dieselin rikkipitoisuus Euroopan Unionissa oli 500 ppm. Vuonna 2000 voimaan astuneet enimmäispitoisuudet olivat bensiinille 150 ppm ja dieselille 350 ppm, mutta vuodesta 2005 lähtien on sekä bensiinin että dieselin suurin sallittu rikkipitoisuus Euroopan Unionin alueella 50 ppm [47]. Tämä tarkoittaa sitä, että tankillisessa (50 litraa) bensiiniä saa olla likimain 2 grammaa rikkiä.

Rikinpoistoprosessit voidaan jaotella kolmeen eri ryhmään sen mukaan, mitä poistettaville rikkiyhdisteille tehdään [48]:

1. rikkiyhdisteet voidaan hajottaa
2. rikkiyhdisteet voidaan erottaa hiilivetyvirrasta ilman hajottamista
3. rikkiyhdisteet voidaan erottaa ja hajottaa.

Mikäli yhdisteet hajotetaan, saadaan orgaanisista rikkiyhdisteistä hiilivetyosa talteen hiilivetyvirtaan, kun taas rikki voidaan poistaa kiinteinä tai kaasumaisina rikkiyhdisteinä. Perinteinen HDS -teknologia perustuu tähän toimintamalliin. Toisen ryhmän prosesseissa orgaaniset rikkiyhdisteet yksinkertaisesti erotetaan hiilivetyvirrasta erilaisia erotusmenetelmiä apuna käyttäen. Tässä mallissa ongelmana on se, että myös haluttua tuotetta menetetään väistämättä rikkiyhdisteiden mukana ja lisäksi on keksittävä tapa hankkiutua eroon erotetuista myrkyllisistä orgaanisista rikkiyhdisteistä. Kolmannen ryhmän prosesseissa orgaaniset rikkiyhdisteet sekä erotetaan hiilivetyvirrasta, että hajotetaan erillisessä reaktorissa. Esimerkkinä kolmannen ryhmän prosesseista voidaan mainita reaktiiviseen tislaukseen perustuva rikinpoisto, jonka on todettu antavan erittäin lupaavia tuloksia esimerkiksi matalarikkisen dieselin tuotannossa [48].

Rikinpoistoprosessit voidaan myös jakaa kahteen eri ryhmään sen suhteen käytetäänkö niissä vetyä rikinpoiston apuna. Kaikki vetyprosessit eli HDS-prosessit perustuvat siihen, että orgaanisten rikkiyhdisteet muutetaan korkeassa paineessa ja lämpötilassa katalyytin avulla rikkivedyksi ja hiilivedyiksi [49].

4.4.1 HDS-prosessit

Tavanomaisissa HDS-prosesseissa käytetään yleensä $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ tai $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ -katalyyttejä. Katalyyttien rikipoistokyky, aktiivisuus ja selektiivisyys riippuu ainakin käytetyn katalyytin fyysisistä ominaisuuksista, reaktio-olosuhteista, rikkiyhdisteiden konsentraatiosta käsiteltävässä hiilivetyseoksessa sekä reaktorin ja prosessin suunnittelusta. Nikkeli-molybdeenikatalyyteilla on suuri hydrausaktiivisuus, joten ne soveltuvat erityisesti hydrattavien virtojen rikinpoistoon. Koboltti-molybdeenikatalyyttien hydrausaktiivisuus puolestaan on alhaisempi, joten ne soveltuvat paremmin runsaasti alkeeneja sisältävien virtojen käsittelyyn mikäli tarkoitus ei ole hydrata tuotevirtaa [48].

HDS-prosesseissa hiilivetyvirta käsitellään vetykaasulla suhteellisen vaativissa reaktio-olosuhteissa, 3-20 MPa:n paineessa ja yli 350°C lämpötilassa. Orgaanisien rikkiyhdisteiden hajoamisreaktiot vaativat kovan lämpötilan ja paineen, mutta reaktioita voi tapahtua jonkin verran myös olefiinien hydrauksen yhteydessä. On kuitenkin arveltu, ettei reaktioita tapahdu merkittävästi alle 200°C lämpötiloissa.

Kaupallisia HDS-prosesseja on lukuisia [4], [47], sillä tarvittava teknologia on ollut tunnettua jo pitkän aikaa. Suosittuja kaupallisia prosesseja ovat muun muassa Axens -yhtiön Prime G+ -prosessi [50] ja ExxonMobil -yhtiön SCANfining -prosessi [51].

Uusia mielenkiintoisia sovelluksia on kehitteillä, muun muassa uusien, entistä parempien katalyyttien osalta. Uusia, erittäin aktiivisia rikinpoistokatalyyttejä ovat esitelleet ainakin Akzo Nobel ja Criterion Catalysts –yhtiöt. Katalyyttien rikinpoistokyvyn, selektiivisyyden ja kestävyyskerrotaan olevan huomattavasti aiemmin käytettyjä katalyyttejä parempi. Katalyyttien kauppanimet ovat STARS ja CENTINEL [48].

Muita, vanhaa hyväksi koettua rikinpoistoteknologiaa tehostamaan kehitettyjä uudistuksia ovat esimerkiksi Criterion Catalysts ja ABB-Lummus –yhtiöiden kehittämä myötä/vastavirta-reaktoriin perustuva SynSat –teknologia, ja Catalytic Distillation –yhtiön kehittämä reaktiiviseen tislaukseen perustuva CDHDS –teknologia [48]. CDHDS –rikinpoisto ja CDHydro –hydrausteknologiaa yhdistävä rikinpoistoprosessi otettiin käyttöön Irving Oil –yhtiön jalostamolla Kanadassa marraskuussa 2000 [52].

4.4.2 Muut prosessit

Muita hiilivetyvirtojen rikinpoistossa käytettäviä prosesseja ovat esimerkiksi erilaiset uuttoon, alkylointiin tai adsorptioon perustuvat menetelmät. Näillä menetelmillä ei välttämättä ole muuta yhdistävää tekijää kuin se, että rikkiyhdisteet poistetaan hiilivetyvirrasta käyttämättä prosessissa apuna vetyä.

4.4.2.1 Uutto

Rikkiyhdisteiden poistaminen uuttamalla perustuu siihen, että orgaaniset rikkiyhdisteet ja epäorgaaniset rikkiyhdisteet, kuten sulfonit, liukenevat tiettyihin liuottimiin paremmin kuin hiilivedyt. Rikkiyhdisteet uutetaan aluksi liuottimeen jonka jälkeen hiilivetyfaasi erotetaan syntyvästä kaksifaasisysteemistä. Rikkiyhdisteet erotetaan liuottimesta tislaamalla. Liuotin voidaan kierrättää takaisin prosessiin.

Hyviä puolia uuttoprosesseissa ovat muun muassa käytettävä alhainen paine ja lämpötila ja se, ettei prosessiin syötettävän hiilivetyvirran koostumus muutu rikkiyhdisteiden poistoa lukuun ottamatta. Vaikeuksia voi aiheuttaa esimerkiksi sopivan liuottimen löytäminen, sillä rikkiyhdisteiden tulee liueta siihen erittäin helposti, kun taas hiilivetyjen tulee liueta mahdollisimman vähän. Lisäksi rikkiyhdisteiden ja liuottimen kiehumispisteiden tulee olla riittävän erilaisia, jotta tislaukset onnistuu. Uuton sovelluksia ovat myös Petro Star –yhtiön kehittämä CED-teknologia, jossa rikkiyhdisteet hapetetaan aluksi, jonka jälkeen ne voidaan liuottaa sopivaan liuottimeen [48].

4.4.2.2 Alkylointi

Alkylointimenetelmät perustuvat orgaanisten rikkiyhdisteiden kiehumispisteen nostamiseen alkyloinnin avulla. British Petroleum –yhtiön kehittämässä OATS-teknologialla tiofeenien poistaminen FCC –virrasta onnistuu alkyloimalla tiofeenit 1-hekseenillä 3-heksyyli tiofeeniksi ja erottamalla hiilivedyt rikkiyhdisteistä tislamalla. Alkylointi muuttaa tiofeenin kiehumispistettä yli 150°C, joten rikkiyhdisteet voidaan poistaa tislauksella pohjatuotteina. Menetelmällä saavutetaan yli 99,5 % rikinpoisto. Kaupallisia sovelluksia teknologiasta ei toistaiseksi ole [48].

4.4.2.3 Adsorptio

Adsorptioon perustuvassa rikinpoistossa rikkiyhdisteet adsorboidaan hiilivetyvirrasta kiinteän adsorbentin pinnalle. Prosessia voisi verrata tahalliseen katalyytin myrkyttämiseen, jossa adsorbenttina voi toimia esimerkiksi aktiivihiili, CoMo –katalyytti tai zeoliitti. Adsorbentti kiertää reaktorin ja regenerointiyksikön välillä, jossa sen aktiivisuus saadaan palautettua. Rikin

adsorptio voi tapahtua myös kahdessa vaiheessa, esimerkiksi siten, että ensimmäisessä reaktorissa adsorboidaan suuri osa rikistä aktiivihiiileen ja toisessa vaiheessa käytetään adsorbenttina CoMo -katalyyttiä tai zeoliittia.

Englantilainen Black and Veatch Richards -suunnittelutoimisto on kehittänyt kaupallisen prosessin nimeltä IRVAD, jolla voidaan poistaa suuri määrä erilaisia orgaanisia rikkiyhdisteitä mitä erilaisimmista hiilivetyvirroista, mukaan lukien FCC-tuotevirta. Prosessin kerrotaan toimivan 240°C lämpötilassa, alhaisessa paineessa ja adsorbentti/hiilivety -suhteella 1,4. Prosessilla kerrotaan päästävän yli 90 % tehokkuuteen rikinpoistossa. Yhtään toimivaa kaupallista sovellusta IRVAD -prosessista ei ole käytössä [48].

4.5 Platina- ja nikkelikatalyyttien hintavertailua

4.5.1 Yleistä

Heterogeenisten metallikatalyyttien hinta on suuresti riippuvainen katalyytissä käytetyn metallin maailmanmarkkinahinnasta. Voidaan hyvällä syyllä olettaa, että katalyytin valmistuksessa materiaalikustannukset vaihtelevat paljon enemmän kuin muut valmistuksen kustannukset. Raaka-aineiden maailmanmarkkinahintojen vaihtelulla ei ole suoranaisia vaikutuksia valmistuksen palkkakustannuksiin eikä yleiskustannuksiin; lyhyellä aikavälillä näiden voidaan ajatella olevan kiinteitä kulueriä. Voidaan lisäksi olettaa, että mikäli kantaja-aine on sama, ei nikkeli- tai platinakatalyytin valmistuskustannuksilla ole suurta eroa, katalyyttimetallin materiaalikustannuksia lukuun ottamatta.

Materiaalikustannusten suurten vaihtelujen vuoksi ei katalyyttivalmistajien kannata pitää suuria varastoja jalometalleja. Jalometallikatalyyttien (mm. platina, palladium) raaka-aineet kierrätetään siten, että käytetyistä katalyyteistä otetaan arvokkaat jalometallit talteen, jonka jälkeen ne voidaan myydä uudelleen ja käyttää katalyyttien valmistukseen. Käytännössä jalometallien kierrätys hoituu

usean eri osapuolen yhteistyönä. Katalyytin käyttäjä myy käytetyn katalyyttimateriaalin eteenpäin yritykselle, joka erottelee jalometallit ja muut arvokkaat materiaalit katalyytin joukosta. Talteen saatu jalometalli voidaan hyvittää asiakkaan jalometallitilille, jolta katalyytin käyttäjä voi myydä metallia tarvitsemansa määrän eteenpäin esimerkiksi katalyytin valmistajalle. Jalometallitilejä voidaan myös käyttää sijoitusinstrumentteina, mikäli metallille ei löydy käyttöä. Joissain tapauksissa katalyyttivalmistajat käyvät myös metallikauppaa ja huolehtivat katalyyttien jälkikäsittelystä. Esimerkkinä katalyyttivalmistaja Johnson Matthey, joka toimii myös erittäin aktiivisesti jalometallimarkkinoilla. Heidän asiakkailaan on neljä vaihtoehtoa katalyytistä erotetun jalometallin hyödyntämiseksi [53]:

- Asiakas voi käyttää metallin suoraan maksuvälineenä ostaessaan uutta katalyyttiä, heti tai myöhemmin.
- Asiakas voi myydä jalometallin markkinahintaan ja saada siitä maksun.
- Asiakas voi saada maksun suoraan jalometallina.
- Asiakas voi halutessaan siirtää metallin kolmannen osapuolen jalometallitilille.

Käytäntö vähentää oleellisesti katalyyttivalmistajien taloudellista riskiä ja vaadittavan käyttöpääoman määrää. Taloudellinen riski jalometallin hintojen vaihteluista siirtyy katalyytin käyttäjälle ja metallikauppiaille.

4.5.2 Platinan hintakehitys

Platina erittäin arvokas jalometalli. Sen maailmanmarkkinahinta on lähes kaksinkertainen kultaan nähden [54], kun taas nikkeli on perusmetalli ja hinnaltaan huomattavasti alhaisempi. Nikkelin hinta on noin kaksinkertainen ruostumattomaan teräkseen nähden [55]. On toki huomioitava, että metallien keskinäisissä hintasuhteissa tapahtuu suuriakin vaihteluja ajan kuluessa. Platina

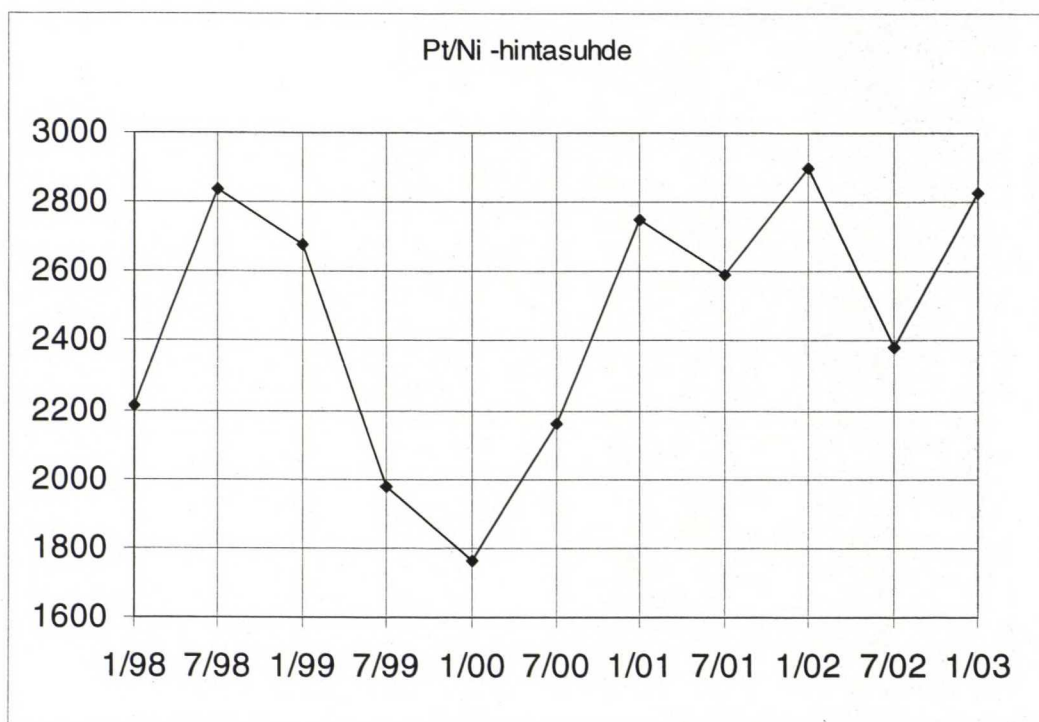
saavutti helmikuussa 2003 korkeimman maailmanmarkkinahinnan 23 vuoteen, ylittäen 700 USD unssilta [54] (22,5 USD/g). Platinan kysyntä on kasvanut jatkuvasti, muun muassa siksi että sitä käytetään autokatalysaattoreissa katalyyttimateriaalina. Platinan maailmanmarkkinahinta on noussut neljässä vuodessa likimain 360 dollarista unssilta huippuarvoonsa 700 dollariin unssilta. Vaikka hinta heittelee markkinatilanteen mukaan, on trendi selkeästi nouseva [56]. Platinan hinnannousun ennustetaan jatkuvan kasvavan kysynnän myötä, sillä sen tarjonta on rajoitettua. Platinan kysynnän ja tarjonnan välisen suhteen ennustetaan säilyvän likimain vakiona, eikä hinnanlaskua odoteta ainakaan ennen vuotta 2005 [57]. Polttokennolla varustettujen autojen valmistus voi tulevaisuudessa entisestään nostaa platinan kysyntää [54], [58].

4.5.3 Nikkelin hintakehitys

Nikkelin hintakehitykseen vaikuttaa voimakkaasti ruostumattoman teräksen kysyntä, sillä terästeollisuus vastaa maailmanlaajuisesti kahdesta kolmasosasta nikkelin kokonaiskulutuksesta [59]. Nikkelin hinta on aaltoillut voimakkaasti viimeisen viiden vuoden aikana, mutta viimeisen kahden vuoden aikana trendi on ollut selkeästi ylöspäin. Nikkelin hinta on noussut hieman yli kahdessa vuodessa 2,2 USD paunalta (4,85 USD/kg) aina 3,91 USD paunalta (8,62 USD/kg). Pidemmällä aikavälillä nikkelin hintakehitys on ollut hyvin säännöllistä, hintahuippujen seuratessa toisiaan likimain viiden vuoden syklissä. Edelliset hintahuiput koettiin vuonna 1995 ja 1990. Korkeimmillaan nikkelin hinta on ollut yli 8 USD paunalta vuonna 1988 ja 1989 [55]. Nikkelin positiivisen hintakehityksen uskotaan jatkuvan vuonna tulevaisuudessa siten, että nikkelin keskihinnan ennustetaan olevan 3,75 USD paunalta (8,27 USD/kg) vuonna 2004. Syitä hinnan nousuun uskotaan olevan terästeollisuuden lisääntyvä tuotantokapasiteetti ja terästuotannon kasvu, sekä toisaalta teollisuuden alhaiset nikkeliavarastot ja nikkelin tuottajien rajoitetut mahdollisuudet lisätä nikkelin tuotantoa [59].

4.5.4 Analyysiä ja pohdintaa katalyyttimateriaalien hintaeroista

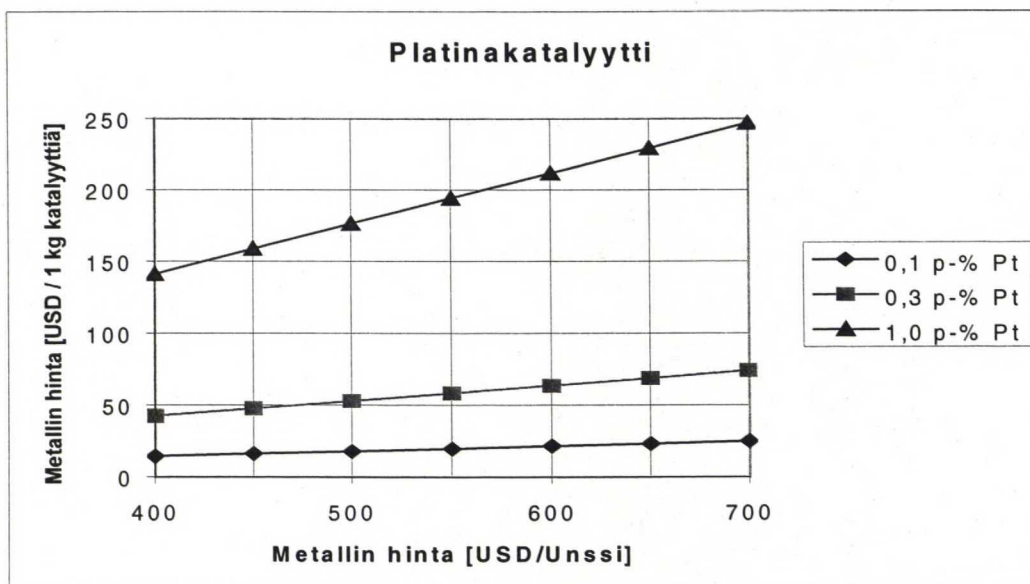
Mikäli nikkeli- ja platinakatalyyttejä verrataan ainoastaan niihin käytettävän metallin markkinahinnan perusteella, on nikkelikatalyytti täysin ylivoimainen. Vaikka metallien markkinahinnat heittelevät, on platinan hinta vähintään 1800-kertainen nikkelin hintaan nähden. Kuvasta 8 voidaan nähdä platinan ja nikkelin hintasuhteen kehitys viiden vuoden ajalta, vuoden 1998 alusta vuoden 2003 alkuun.



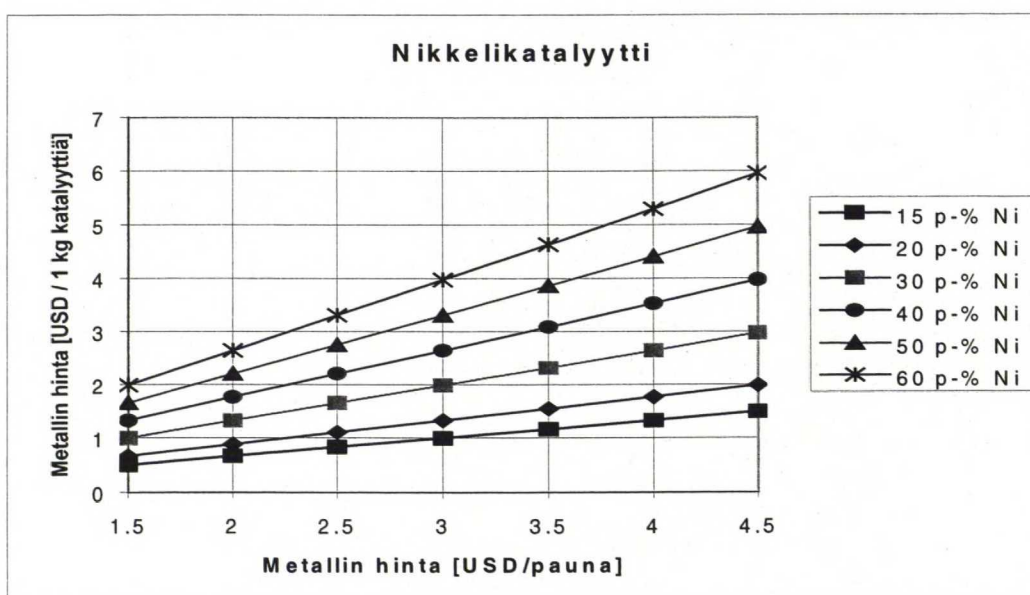
Kuva 8. Platinan ja nikkelin hintasuhteen kehitys vuosina 1998-2003 [55], [56].

Katalyytin hintaan vaikuttaa oleellisesti käytetyn metallin määrä. Hydrauksessa käytettävien nikkelikatalyyttien nikkelipitoisuus on yleisesti 15-60 p-%, kun taas platinakatalyyttien platinapitoisuus on tavallisesti 0,1-1 p-%. Katalyyttiin tarvittavan metallin hinta katalyytin painoa kohden siis vaihtelee sekä metallin markkinahinnan että katalyytin metallipitoisuuden funktiona. Kuvasta 9 nähdään kiloon platinakatalyyttiä tarvittavan metallin hinta platinan markkinahinnan ja

katalyytin metallipitoisuuden funktiona. Kuvasta 10 nähdään vastaavasti kiloon nikkelikatalyyttiä tarvittavan nikkelin hinta metallipitoisuuden ja nikkelin markkinahinnan funktiona.



Kuva 9. Kiloon platinakatalyyttiä tarvittavan platinan hinta. 1 unssi [oz (troy)] = 0,0311 kg.



Kuva 10. Kiloon nikkelikatalyyttiä tarvittavan nikkelin hinta. 1 pauna [lb] = 0,4534 kg.

Mikäli vaihtoehtoina on valita hydrausprosessiin joko 0,3 p-% Pt/Al₂O₃ – katalyytti tai 50 p-% Ni/Al₂O₃ –katalyytti, voidaan kuvista 9 ja 10 nähdä mikä on karkeasti ottaen katalyyttivaihtoehtojen välinen hintasuhde. Jos platina maksaa 600 USD/unssi ja nikkeli 3,5 USD/pauna, maksaa Pt-katalyyttiin tarvittava platina 63 USD ja nikkeli 3,9 USD kiloa katalyyttiä kohden. Platinakatalyytin hinta on siis likimain 16-kertainen nikkelikatalyyttiin nähden. On kuitenkin huomattava, että katalyyttien välillä on suuria eroja esimerkiksi kantaja-aineen määrässä ja muun muassa tämä seikka vaikuttaa katalyytin tuotantokustannuksiin. Nikkelikatalyytti vaikuttaa kuitenkin tämän yksinkertaisen analyysin perusteella ylivoimaiselta pelkästään raaka-ainehintoja tarkastelemalla.

Katalyytin valintaan vaikuttavat kuitenkin myös monet muut kuin edellä mainitut seikat. On otettava huomioon katalyytin käyttöikä sekä katalyytin soveltuvuus kulloiseenkin prosessiin. Nikkeli- ja platinakatalyytit ovat molemmat alttiita rikkimyrkyttymiselle, mutta myrkyttymisen ja katalyyttien deaktivoitumisen nopeuksissa saattaa olla merkittäviä eroja. On lisäksi huomioitava että platina voidaan kierrättää, eikä katalyytin uusimisen yhteydessä tarvitse hankkia uutta metallia kuin kierrätysprosessin hävikkiä vastaava määrä. Nikkelin hävittäminen saattaa tuottaa ongelmia. Nikkeli on myrkyllistä, eikä käytetystä nikkelikatalyytistä eroon hankkiutuminen ole välttämättä edullista. On ennustettu, että käytetyn nikkelikatalyytin hävittämisen hinta tulee nousemaan rajusti tulevaisuudessa kehittyvän ympäristölainsäädännön ja julkisen mielipiteen vuoksi [60]. Syvällisempi analyysi esimerkiksi katalyyttimetallien hintojen vaihtelun vaikutuksesta tarvittavan käyttöpääoman määrään ja prosessin kannattavuuteen ei kuulu tämän tutkimuksen piiriin.

Kokeellinen osa

Optimointimalli jakaantuu kahteen erilliseen osaan, simulointiin ja kustannuslaskentaan. Prosessin simulointiin käytetään Neste Engineering Oy:n ja TKK:n Kemian laitetekniikan laboratorion yhteistyössä kehittämää FLOWBAT-simulointiohjelmistoa. FLOWBAT-ohjelman avulla voidaan annettujen lähtötietojen perusteella laskea mm. konversiot yksittäisille reaktoreille ja prosessille kokonaisuutena, lämmönsiirtimien tehot ja virtojen lämpötilat, reaktiolämpötilat sekä vaadittava katalyytin tilavuus tai katalyyttipedin (reaktorin) ulkoiset mitat. FLOWBAT ei suorita prosessin optimointia, vaan mallin optimointi perustuu yritykseen ja erehdykseen, ts. muutetaan esimerkiksi katalyytin määrää kunnes saadaan haluttu konversio. Ohjelma ei mallinna pumppuja, putkistojen ja säätölaitteiden aiheuttamia painehäviötä tai muita vastaavia todellisissa prosesseissa esiintyviä ilmiöitä. Näiden seikkojen merkitys simuloinnin lopputulokseen voi olla merkittävä, mikäli niitä ei huomioida mitenkään. Se, kuinka edellä mainitut seikat tulee ottaa mallintamisessa huomioon, perustuu aikaisempaan suunnittelukokemukseen ja yleiseen insinööritaitoon. Tarkempaa tietoa FLOWBAT:n käytöstä löytyy kirjallisuudesta [61], [62].

Kustannuslaskentaan käytetään tätä tarkoitusta varten kehitettyä taulukkolaskentamallia, joka on toteutettu Microsoft® Excel-tilukkolaskentaohjelmalla. Tässä työssä kustannuslaskentaan käytetystä Excel-mallista käytetään nimitystä kustannuslaskentamalli ja prosessin simulointiin käytettävästä FLOWBAT-mallista nimitystä simulointimalli.

Luvussa 5 on kuvattu kustannuslaskentamallin matemaattinen ja teoreettinen perusta ja luvussa 6 esitellään mallin toimintaa sekä käyttöä. Liitteessä 1 on esitetty kustannuslaskentamallin suorittamat laskut yhtälönjohtoineen käsin laskettuna.

5 Kustannuslaskentamallin kuvaus

5.1 Katalyytin deaktivoitumisen mallintaminen

Ensimmäistä astetta olevaa katalyytin deaktivoitumista kuvaa yhtälö [31, s. 298]

$$-\frac{da}{dt} = k_d a, \quad (7)$$

jossa k_d on deaktivoitumiskerroin [$1/t$].

Deaktivoitumiskertoimen arvo voidaan määrittää laboratoriossa kokeellisesti, mutta se on suuresti riippuvainen reaktorissa vallitsevista olosuhteista, joten laboratoriotuloksia ei ole helppo soveltaa käytäntöön. Deaktivoitumisen nopeus riippuu erittäin monesta muuttujasta, joten kertoimen arvo on hyvin tapauskohtainen.

Tässä mallissa deaktivoitumiskertoimen määrittäminen perustuu ajan kuluessa kerätyyn empiiriseen tietoon. Malliin voidaan syöttää katalyytin aktiivisuus hetkellä t ja vastaavasti hetken t arvo. Jos katalyytin aktiivisuuden tiedetään puolittuvan 10000 käyttötunnissa, voidaan arvot $a = 0,5$ ja $t_d = 10000$ syöttää malliin. Näiden arvojen perusteella malli laskee arvon deaktivoitumiskertoimelle. Malli käsittelee deaktivoitumiskerrointa vakiona vaikka näin ei välttämättä todellisuudessa ole.

Empiirisesti on todettu ettei katalyytin aktiivisuus välttämättä tipu nolnaan ajan kuluessa, vaan saattaa lähestyä jotain muuta arvoa. Näin tapahtuu esimerkiksi platinakatalyytin myrkyttyessä rikkivedyn vaikutuksesta, sillä syntyneellä platinasulfidilla on myös kyky hydrata hiilivetyjä. Mallissa tämä on otettu huomioon siten, että malliin on mahdollisuus asettaa raja-arvo c , jota katalyytin aktiivisuus ajan kuluessa lähestyy asymptoottisesti. Aktiivisuus ajan funktiona voidaan esittää yhtälön 8 avulla:

$$a = (a_0 - c)e^{-k_d t} + c \quad (8)$$

missä c on katalyytin aktiivisuuden raja-arvo.

Deaktivoitumiskertoimen arvo saadaan laskettua yhtälöstä 9, joka on johdettu yhtälöstä 8 ratkaisemalla se muuttujan k_d suhteen.

$$k_d = \frac{\ln\left(\frac{a_0 - c}{a - c}\right)}{t_d} \quad (9)$$

Katalyytin deaktivoitumista kompensoidaan nostamalla reaktorin lämpötilaa. Reaktorin loppulämpötila voidaan laskea yhtälöstä 10 [31, s. 303]

$$T = \left(\frac{1}{T_0} - \frac{k_d R}{E_A} \cdot t \right)^{-1} \quad (10)$$

ja katalyytin käyttöikä vastaavasti yhtälöstä

$$t = \frac{1}{k_d} \cdot \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (11)$$

joissa E_A on reaktion aktivoitumisenergia. Yhtälö 11 on johdettu ratkaisemalla yhtälö 10 muuttujan t suhteen.

Aktivoitumisenergian arvo voidaan määrittää kokeellisesti. Lylykangas *et al.* [8] ovat määrittivät TMP-1:n hydrausreaktion aktivoitumisenergian arvoksi $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ -katalyytillä likimain 35 kJ/mol. Katalyytin loppuaktiivisuus lasketaan yhtälöllä 8.

5.2 Reaktorin hinnan laskeminen

Reaktorin hinnan laskeminen perustuu reaktorin painoon. Reaktori on tyypiltään adiabaattinen kiintopetireaktori ja sitä voidaan pitää paineastiana, jolloin siihen tarvittavan metallin määrä riippuu paitsi reaktorin tilavuudesta, myös vallitsevasta paineesta. Mitä suurempi reaktorissa vallitseva paine on, sitä suurempi seinämäpaksuus reaktorilta vaaditaan. Reaktorin seinämien paksuudet on määritelty ASME:n suositusten mukaisiin yhtälöihin [63, ss. 554-555].

Sylinterimäisten säiliöiden seinämän minimipaksuus saadaan yhtälöistä 12 ja 13:

$$\tau = \frac{P \cdot r_i}{SE_j - 0,6P} + C_c, \quad (12)$$

kun $\tau \leq \frac{r_i}{2}$ tai $P \leq 0,385 \cdot SE_j$

$$\tau = r_i \left(\frac{SE_j + P}{SE_j - P} \right)^{\frac{1}{2}} - r_i + C_c \quad (13)$$

kun $\tau > \frac{r_i}{2}$ tai $P > 0,385 \cdot SE_j$

Ellipsin muotoisen päädyn seinämän minimipaksuus voidaan laskea yhtälöllä 14:

$$\tau = \frac{PD_a}{2SE_j - 0,2P} + C_c \quad (14)$$

Päädyn tilavuus lasketaan yhtälöllä 15

$$V = \frac{\pi \cdot D_a^3}{24} \quad (15)$$

Kalotin muotoisen päädyn seinämän minimipaksuus vastaavasti saadaan vastaavasti yhtälöllä 16 ja tilavuus yhtälöllä 17:

$$\tau = \frac{0,885PL_a}{SE_j - 0,1P} + C_c \quad (16)$$

$$V = 0,9 \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot L_a^2}{3} \cdot IDD \right) \quad (17)$$

Puolipallon muotoisen päädyn seinämän minipaksuus voidaan laskea yhtälöillä 18 ja 19:

$$\tau = \frac{PL_a}{2SE_j - 0,2P} \quad (18)$$

kun $\tau \leq 0,356 \cdot L_a$ tai $P \leq 0,665 \cdot SE_j$

$$\tau = L_a \left(\frac{2SE_j + 2P}{SE_j - P} \right)^{\frac{1}{3}} - r_i + C_c \quad (19)$$

kun $\tau > 0,356 \cdot L_a$ tai $P > 0,665 \cdot SE_j$

Päädyn tilavuus lasketaan yhtälöllä 20

$$V = \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot L_a^3 \quad (20)$$

S on reaktorisäiliön materiaali-kohtainen suurin sallittu jännitys (working stress), jonka suuruus riippuu lämpötilasta. Hiiliteräkselle (SA-285 Gr.C) suurin sallittu jännitys on 94500 kPa lämpötilavälillä $-29-343^{\circ}\text{C}$. Lämpöä ja vetyä paremmin kestäväällä 1 % kromia ja 1,25 % molybdeeniä sisältävällä teräs- laadulla (SA-387 Gr.C) suurin sallittu jännitys on 94500 kPa aina 427°C asti.

Kertoimella E_j kuvataan hitsaussauman lujuutta, ja se saa useimmiten arvoja väliltä 0,6-1,0 sauman tarkastus- ja hitsausmenetelmästä riippuen [63, s. 555]. Mikäli näistä ei ole tietoa, voidaan käyttää keskimääräistä arvoa 0,8.

Päätylevyjen halkaisija saadaan approksimoitua kertoimien avulla. Kertomalla päädyn todellinen ulkohalkaisija taulukossa 3 annetulla kertoimella saadaan likimääräinen halkaisija pyöreälle levyille, josta pääty voidaan valmistaa.

Taulukko 3. Kertoimet reaktoriastian päätylevyn halkaisijan määrittämiseksi [63, s. 556].

Päädyn tyyppi	Suhde D/τ	Kerroin
Kalotti	> 50	1,09
	30-50	1,11
	20-30	1,15
Ellipsi	>20	1,24
	10-20	1,30
Puolipallo	>30	1,60
	18-30	1,65
	10-18	1,70

Reaktorin massan määrittämiseksi on tiedettävä käytetyn metallin tiheys. Hiiliteräkselle voidaan käyttää arvoa 7833 kg/m^3 [63, s. 555]. Yleisesti voidaan teräkselle käyttää arvoa 7850 kg/m^3 .

Reaktorin massa lasketaan laskemalla vaipan ja kahden päädyn massat yhteen ja kertomalla luukkujen, yhteiden ja muiden varusteiden vuoksi saatu tulos kertoimella 1,15. Tämän 15 % lisäyksen oletetaan kattavan edellä mainittujen lisäosien massan. Reaktorin massassa ei huomioida mahdollisia sisuksia, mutta niiden osuuden reaktorin kokonaishintaan oletetaan olevan vähäinen.

Reaktorin kilohinta dollareina (v. 2002) voidaan laskea yhtälöllä 21 [63, s. 553]:

$$C_R = 73(W_R)^{-0,34} \quad (21)$$

Reaktorin todellinen hinta saadaan kertomalla yhtälöllä 21 saatu kilohinta reaktorin massalla. Yhtälö on kehitetty hiiliteräksestä valmistetuille paineastioille, joten mikäli reaktori valmistetaan muusta materiaalista, on käytettävä sopivaa hintakerrointa. Hiiliteräs kestää hyvin lämpöä yli 400°C asti, mutta korkeissa vedyn osapaineissa tapahtuu haurastumista vedyn reagoidessa hiiliteräksen hiilen kanssa muodostaen metaania. Vedyn osapaineen ollessa 100 bar on hiiliteräksen korkein käyttölämpötila 230°C ja 50 bar vedyn osapaineessa 260°C. Lämpötilan ja vedyn osapaineen välillä on likimain lineaarinen korrelaatio välillä 7-100 bar [64]. Mikäli reaktorin lämpötila ylittää hiiliteräksen korkeimman käyttölämpötilan, käytetään materiaalina paremmin vetyä ja lämpöä kestävää teräslaatua (SA-387 Gr.C), jonka hintakertoimen arvo on 1,83 [65].

5.3 Lämmönsiirtimen hinnan laskeminen

Lämmönsiirtimen hinta määritellään pinta-alan ja putkien materiaalin perusteella [63, s. 681]. Lämmönsiirtimen pinta-ala voidaan laskea yhtälöstä

$$A = \frac{Q}{UF\Delta T_{LN}} \quad (22)$$

jossa F on korjauskerroin, jonka arvo riippuu virtaavien fluidien lämpötiloista ja lämmönsiirtimen tyypistä. Korjauskerroin F voidaan määrittää taulukosta tehokkuuskerrointen P ja R avulla [66]. Tehokkuuskerroin P (Thermal effectiveness factor) on lämmönsiirtimessä siirtyvän lämpömäärän suhde siihen lämpömäärään joka siirtyisi, mikäli kylmä virta lämmitettäisiin lämmönsiirtimessä kuuman virran sisäänmenolämpötilan tasolle. Tehokkuuskerroin P voidaan laskea kaavalla

$$P = \frac{T_{c,o} - T_{c,i}}{T_{h,i} - T_{c,i}} \quad (23)$$

Tehokkuuskerroin R (Heat capacity rate ratio) kuvaa kylmän virran massavirran ja lämpökapasiteetin tulon suhdetta lämpimän virran vastaavaan suhteeseen. Kerroin R voidaan laskea kaavalla

$$R = \frac{T_{h,i} - T_{h,o}}{T_{c,o} - T_{c,i}} = \frac{(\dot{m}C_p)_c}{(\dot{m}C_p)_h} \quad (24)$$

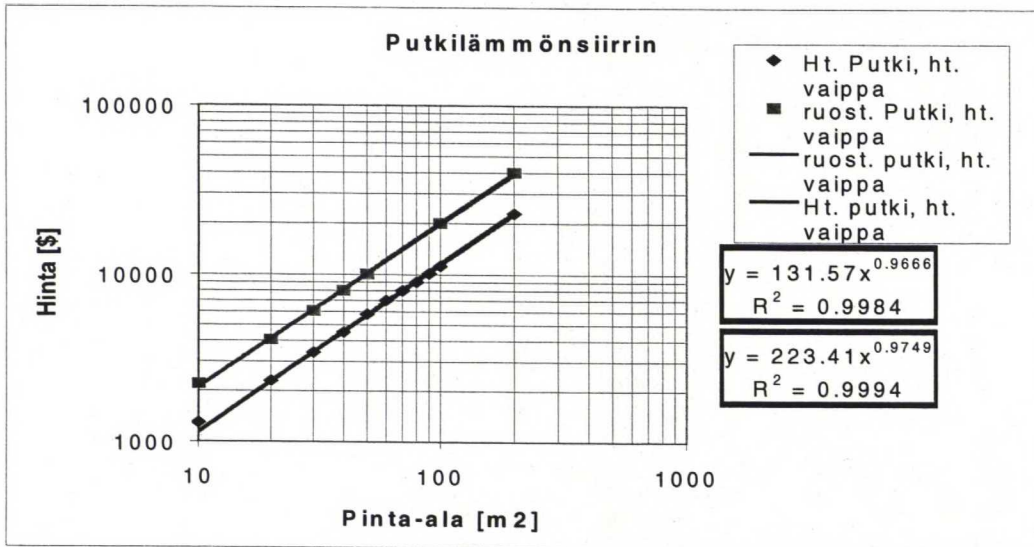
Korjauskerroin F:n määrittämiseen käytettäviä taulukkoja löytyy kirjallisuudesta runsaasti eri tyyppisille lämmönsiirtimille [63, ss. 655-656], [66].

Kaavassa 22 esiintyvä ΔT_{LN} on logaritminen lämpötilaero, joka määritellään

$$\Delta T_{LN} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln(\Delta T_1 / \Delta T_2)} \quad (25)$$

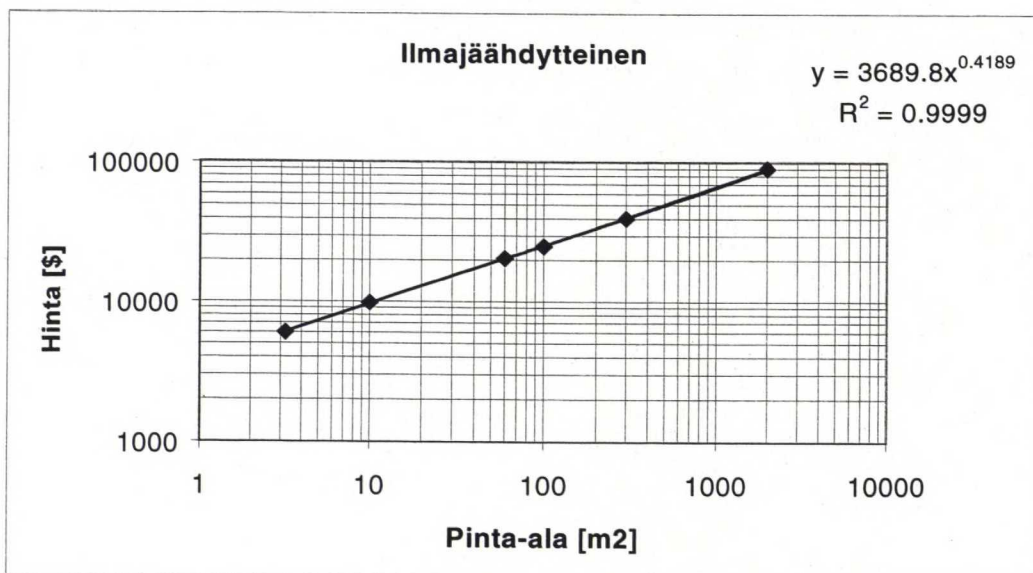
jossa ΔT_1 on suurempi ja ΔT_2 vastaavasti pienempi lämpötilaero virtojen välillä lämmönsiirtimen kummassa tahansa päässä.

Lämmönsiirtimen ostohinta lasketaan kirjallisuudesta [63, ss. 681-687] löytyvillä korrelaatiolla lämmönsiirtopinta-alan funktiona.



Kuva 11. Putkilämmönsiirtimen hinta pinta-alan funktiona [63, s. 681].

Kuvassa 11 on esitetty hintakorrelaatio putkilämmönsiirtimelle ja kuvassa 12 vastaavasti korrelaatio ilmajäädytteiselle lämmönsiirtimelle.



Kuva 12. Ilmajäädytteisen lämmönsiirtimen hinta pinta-alan funktiona [63, s. 687].

5.4 Pumpun ja moottorin hinnan laskeminen

Pumppu-lohkolla voidaan laskea keskipakopumpun ja pumpun moottorin hinta.

5.4.1 Pumppu

Pumpun hinta määritetään tilavuusvirran ja painetason funktiona. Pumpun vaatima teho voidaan laskea yhtälöstä 26

$$P = \frac{\dot{V} \Delta p}{\eta_p}, \quad (26)$$

Pumpun hintaan vaikuttaa tilavuusvirran lisäksi pumpun materiaali sekä painetaso jossa pumppua on tarkoitus käyttää. Näiden vaikutus on otettu huomioon kertomalla tilavuusvirran funktiona saatu pumpun hinta materiaali- ja painekertoimilla. Materiaalikertoimet on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Keskipakopumpun hinnan materiaalikertoimet [63, s. 519].

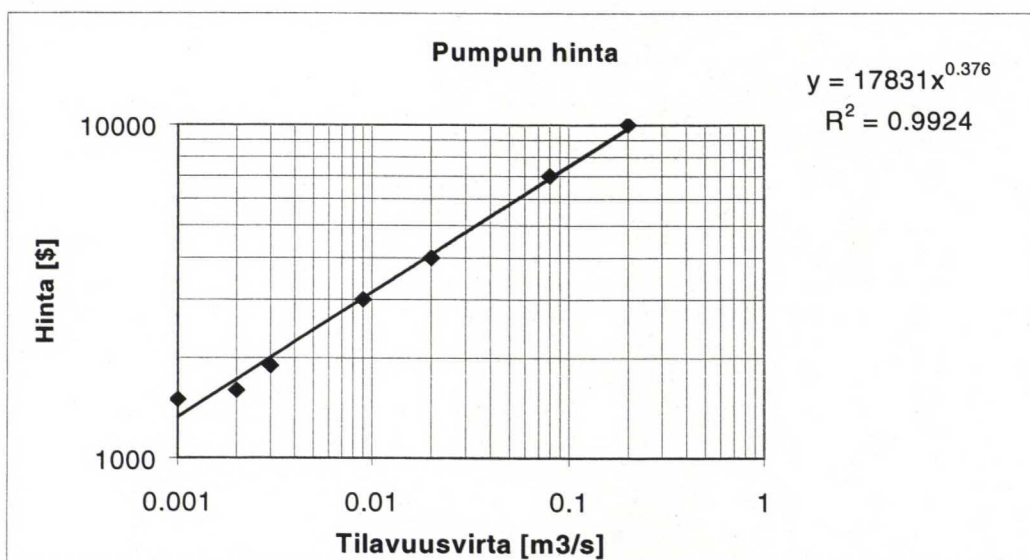
Pumpun materiaali	Hintakerroin
Valurauta	1,0
Valuteräs	1,8
Ruostumaton teräs	2,4

Pumpun painetason mukaiset hintakertoimet on esitetty taulukossa 5. Pumpun painetaso määritellään pumpun ulostulon paineesta. Taulukossa 5 esitettyjen arvojen välissä hintakerroin määritetään lineaarisen korrelaation avulla.

Taulukko 5. Keskipakopumpun painetason mukaiset hintakertoimet [63, s. 519].

Pumpun likimääräinen painetaso [kPa]	Hintakerroin
1035	1,0
5000	2,1

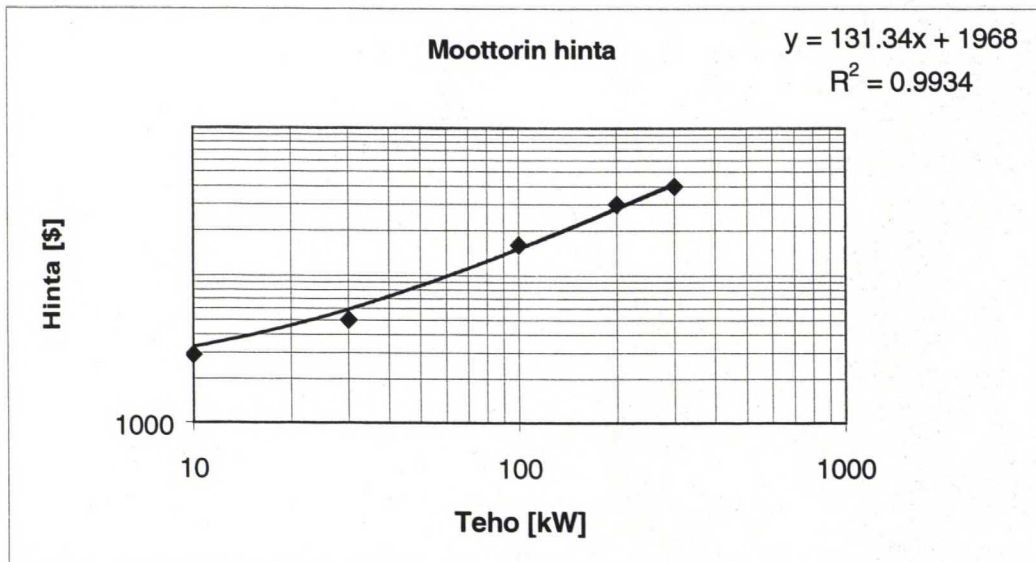
Keskipakopumpun hinta tilavuusvirran funktiona on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13. Keskipakopumpun hinta tilavuusvirran funktiona [63, s. 519].

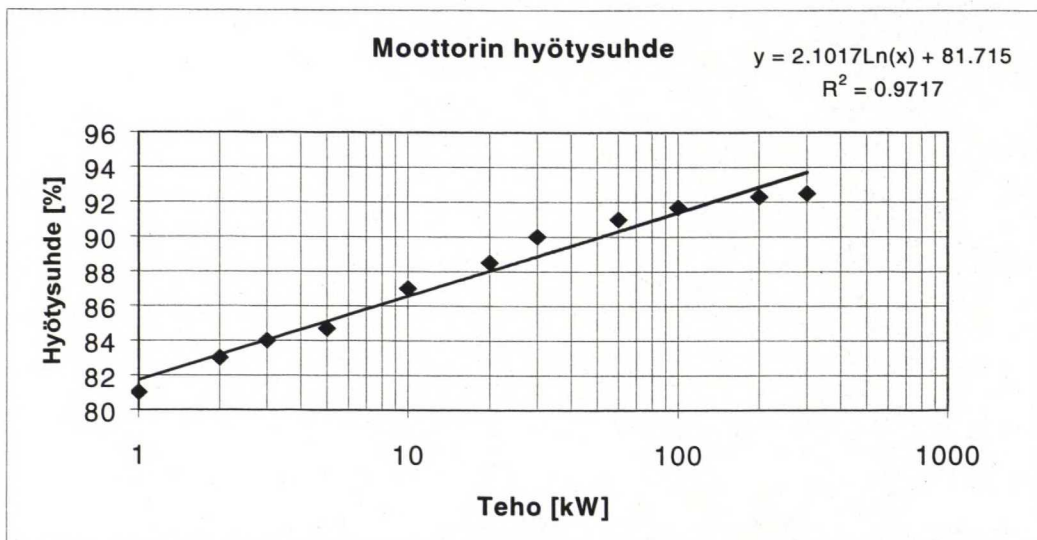
5.4.2 Moottori

Pumpun moottorin hinta voidaan määritellä pumpun vaatiman tehon perusteella. Sähkömoottorin hinta moottorin välittämän tehon funktiona on esitetty kuvassa 14. Moottori on tyypiltään räjähdysuojattu vaihtovirtamoottori.



Kuva 14. Sähkömoottorin hinta sen välittämän tehon funktiona [63, s. 520].

Moottorin sähkönkulutusta voidaan approksimoida määrittämällä moottorin hyötysuhde ja jakamalla pumpun tarvitsema teho tällä hyötysuhteella. Sähkömoottorin hyötysuhde riippuu moottorin välittämästä tehosta. Hyötysuhde moottorin välittämän tehon funktiona on esitetty kuvassa 15.



Kuva 15. Sähkömoottorin hyötysuhde sen välittämän tehon funktiona [63, s. 516].

5.5 Kompressorin hinnan laskeminen

Kompressorin hinta määritetään kompressorin tehon sekä valmistusmateriaalin perusteella. Kompressorin tehoon vaikuttaa oleellisesti tarvittavien vaiheiden lukumäärä, joka on riippuvainen kompressorin puristussuhteesta R_p sekä halutusta paine-erosta.

Malli laskee tarvittavien vaiheiden määrän kaavalla

$$N_{St} = \frac{\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{\ln(R_p)} \quad (27)$$

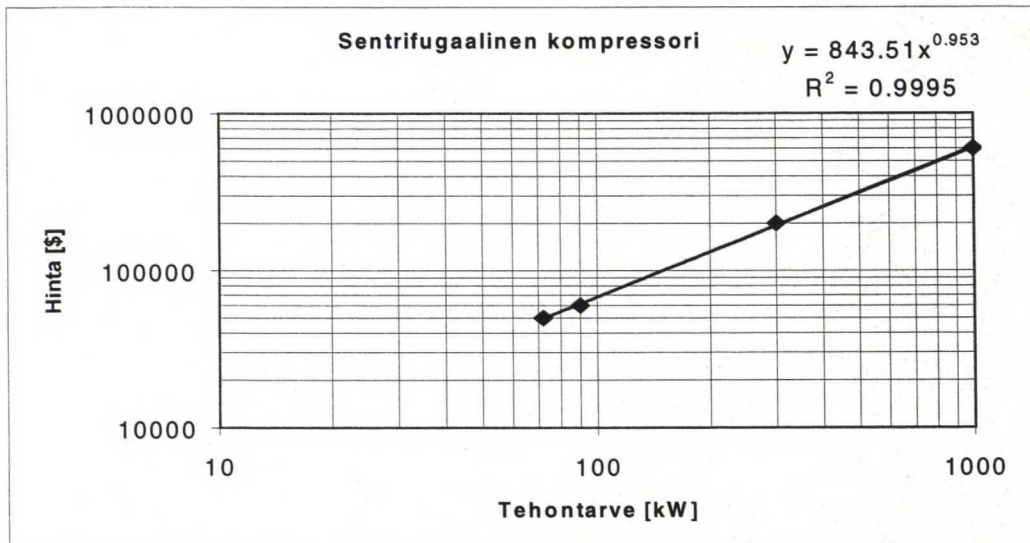
Kompressorin adiabaattinen teho määritetään kaavalla 28 [63, s. 528]

$$P_{ad} = p_1 \dot{V}_1 N_{St} \left(\frac{k}{k-1} \right) \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{(k-1)}{k N_{St}}} - 1 \right], \quad (28)$$

jossa k on adiabaattivakio C_p/C_v .

Tilavuusvirta määritetään käyttämällä ideaalikaasun tilanyhtälöä.

Keskipakokompressorin hinta lisälaitteineen kompressorin vaatiman tehon funktiona nähdään kuvasta 16.



Kuva 16. Keskipakokompressorin hinta tehon funktiona [63, s. 531].

Kompressorin materiaalin vaikutus kompressorin hintaan otetaan huomioon materiaalikertoimilla, jotka on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. Hinnan materiaalikertoimet keskipakokompressorille [63, s. 531].

Kompressorin materiaali	Kerroin
Hiiliteräs	1,0
Ruostumaton teräs	2,5

5.6 Kustannuslaskenta

5.6.1 Annuiteettierät

Annuiteettikustannusten laskemiseen käytetään Microsoft® Excel-ohjelman PMT-funktiota, joka laskee kustannusten annuiteettierän käyttäen kaavaa

$$C_a = \frac{C_{tot}}{\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r(1+r)^t} \right)} \quad (29)$$

jossa t on laitteiston tai katalyytin käyttöikä, ja r on käytettävä sisäinen korkokanta.

5.6.2 Investointikustannukset

Investointikustannusten estimointi suoritetaan kolmella eri menetelmällä: Langin kertoimiin perustuvalla menetelmällä sekä joko toimitettujen laitteiden hintaan tai koko laitteiston hankintamenoon perustuvilla prosenttimenetelmällä. Toimitettujen laitteiden hintaa varten tarvitaan estimaatti laitteiden toimitushinnasta. Mallissa käytetty arvio toimituskustannuksiksi on 10 % laitteen ostohinnasta [63, s. 244].

Langin menetelmässä investointikustannukset saadaan estimoitua kertomalla toimitettujen laitteistojen yhteenlaskettu hinta kertoimella, joka on riippuvainen prosessilaitoksen tyypistä. Langin menetelmällä voidaan määrittää myös estimaatti sidotulle pääomalle (Total Capital Investment, TCI). Langin kertoimia eri tyyppisille laitoksille on esitetty taulukossa 7.

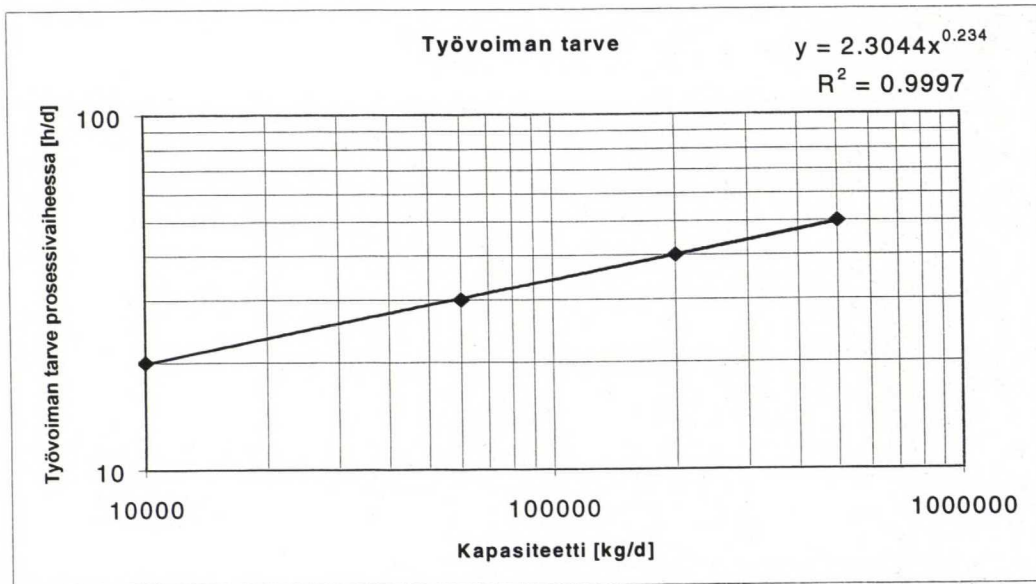
Taulukko 7. Langin kertoimia erityyppisille prosessilaitoksille [63, s. 254].

Laitoksen tyyppi	FCI	TCI
Kiinteä	4,0	4,7
Kiinteä-Neste	4,3	5,0
Neste	5,0	6,0

Prosenttimenetelmät ovat Langin menetelmää yksityiskohtaisempia. Näissä menetelmissä investointikustannukset eritellään pienemmiksi osakustannuksiksi, joiden suuruus lasketaan prosentteina joko toimitettujen laitteiden hinnasta [63, s. 253] tai koko laitteiston hankintamenosta [68]. Prosenttimenetelmissä prosenttiosuuksien määrittämiseen käytetään aikaisemmin vastaavista projekteista kerättyä kustannustietoa, tai kirjallisuudesta saatuja arvoja. Prosenttiosuuksien suuruus on vapaasti määrittävissä, mutta mikäli parempaa tietoa ei ole saatavilla, on syytä käyttää annettuja arvoja. Prosenttiosuuksia on esitetty runsaasti kirjallisuudessa, esimerkiksi Perry's Chemical Engineers' Handbookissa [67]. Investointikustannusten arviointilomakkeet on esitetty liitteessä 2.

5.6.3 Käyttökustannukset

Työvoimakustannukset arvioidaan laitoksen kapasiteetin ja prosessivaiheiden lukumäärän perusteella. Työvoiman tarve prosessivaihetta kohden laitoksen kapasiteetin funktiona on esitetty kuvassa 17. Työvoimakustannukset lasketaan kertomalla tarvittavien miestyötuntien määrä työvoiman keskimääräisellä kustannuksella [€/h].



Kuva 17. Työvoiman prosessivaihetta kohden kapasiteetin funktiona [63, s. 265].

Sähkökustannukset lasketaan sähkökäyttöisten laitteiden yhteenlasketun sähkönkulutuksen ja sähkön hinnan avulla. Lämmönsiirtimien energian laskennallinen hinta saadaan laskettua lämmönsiirtimistä talteen saadun ja poistetun lämpöenergian erotuksena, kerrottuna energian keskimääräisellä hinnalla [€/kWh]. Mikäli lämmönsiirtimien energia voidaan hyödyntää, on sillä merkittävä positiivinen kustannusvaikutus. Vuotuisiksi huoltokustannuksiksi on arvioitu 7 % hankintamenosta [63, s. 268].

6 Kustannuslaskentamallin laskentalohkot

Kustannuslaskentamalli koostuu erillisistä laskentalohkoista, joista jokaisella mallinnetaan tiettyä ilmiötä tai yksikköoperaatiota. Liitteessä 3 on esitetty lohkoakaavio kustannuslaskentamallista. Kaaviosta käyvät ilmi eri lohkoihin syötettävät muuttujat, lohkojen väliset informaatiovirrat sekä mallin laskemat tulokset.

6.1 Yleistä

Kustannuslaskentamallin Yleistä-lohkoissa voidaan määrätä arvot muuttujille, jotka ovat yhteisiä koko mallille. Tällaisia muuttujia ovat muun muassa investointilaskennassa käytettävä sisäinen korkokanta, laitteiston käyttöikä, vuotuiset käyttötunnit ja laitoksen kapasiteetti. Sisäisen korkokannan lisäksi kustannuslaskentaan liittyviä muuttujia ovat esimerkiksi laskennallinen hinta lämmönsiirtimissä siirtyvälle energialle, sähkön hinta ja työvoiman keskimääräinen kustannus. Arvoja näille muuttujille voidaan hakea kirjallisuudesta tai ne voidaan perustaa aikaisempaan kokemukseen. Lämmönsiirtimiltä talteen saatavan energian hinta voidaan määrittää esimerkiksi laskemalla kuinka paljon höyryä vastaavan energiamäärän tuottamiseen tarvittaisiin ja mikä olisi käytetyn höyryn hinta. Mikäli energiaa ei saada talteen, vaikuttaa tämä prosessin käyttökustannuksiin. Yleistä-lohkoissa voidaan lisäksi määrittellä laskennallinen kustannus katalyytin vaihdolle, joka voidaan laskea esimerkiksi katalyytin vaihdon aikana syntyvistä tuotannon menetyksistä sekä muista vaihtoon liittyvistä tunnetuista kustannuksista.

6.2 Katalyytti

Katalyytti-lohkolla mallinnetaan katalyytin deaktivoitumista. Kustannuslaskennan kannalta oleellisia syötettäviä muuttujia ovat katalyytin bulkkitiheys [kg/m^3] ja katalyytin hinta [€/kg]. Katalyytin deaktivoitumisen nopeudella on suuri merkitys prosessin taloudellisuuteen, sillä katalyyttikustannukset muodostavat merkittävän osan koko prosessin kustannuksista.

Katalyyttivaihtoehtoja ovat joko nikkeli- tai platinakatalyytti. Valittaessa nikkelikatalyytti tulee malliin syöttää arvio katalyytin kilohinnasta. Vaikka nikkelikatalyytin hinta vaihtelee jonkin verran nikkelin maailmanmarkkinahinnan mukaan, voidaan kohtuullisen tarkkoja estimaatteja saada esimerkiksi katalyyttivalmistajilta. Platinakatalyytille tilanne on hieman erilainen. Platina voidaan regeneroida katalyytin vaihdon yhteydessä, ja tästä syystä metallia ei menetetä kovinkaan paljon katalyyttiä vaihdettaessa. Platinakatalyytin ollessa kyseessä tulee mallille antaa lähtötietoina katalyytin hinta ilman jalometallia sekä platinan hinta kiloa katalyyttiä kohden. Arvioita katalyytin hinnasta ilman jalometallia saadaan esimerkiksi katalyyttivalmistajilta. Platinan hinnan määräytymistä on tarkemmin käsitelty luvussa 4.

Deaktivoitumiskertoimen määrittämistä varten malliin tulee syöttää empiirisesti määritetyt arvot t_d ja a , joiden avulla malli laskee arvon deaktivoitumiskertoimelle k_d . Muita malliin syötettäviä katalyytin deaktivoitumisen mallintamiseen tarvittavia arvoja ovat iso-oktaanin hydrausreaktion aktivoitumisenergia, katalyytin alkuaktiivisuus sekä katalyytin loppuaktiivisuuden raja-arvo. Loppulämpötilan ja katalyytin käyttöiän määrittämistä varten tulee mallin syöttää reaktorin alkulämpötila (SOR-lämpötila, Start of Run). Tämä lämpötila lasketaan simulointimallin avulla.

Malli laskee katalyytille käyttöiän, reaktorin loppulämpötilan (EOR-lämpötila, End of Run) sekä katalyytin loppuaktiivisuuden. Yksi edellä mainituista muuttujista on annettava syöttötietona mallille, jonka jälkeen malli laskee kaksi muuta arvoa. Tämä mahdollistaa herkkyysanalyysin esimerkiksi katalyytin käyttöiän ja loppulämpötilan suhteen.

6.3 Reaktori

Hydrausreaktorin likimääräinen hinta saadaan laskettua kustannuslaskentamalli Reaktori-lohkolla. Mallille annetaan syöttöarvoina sekä katalyyttipedin että reaktorin ulkoiset mitat. Katalyyttipedin mittoina tulee käyttää simulointimallissa käytettyjä reaktorin mittoja. Malli laskee katalyytin määrän katalyytin bulkkitiheyden ja katalyyttipedin mittojen perusteella.

Malliin tulee syöttää arvot reaktorin ulostulon maksimilämpötilalle ja syötön paineelle. Ulostulon maksimilämpötila on sama kuin Katalyytti-lohkossa laskettu EOR-lämpötila. Näiden arvojen lisäksi malliin syötetään arvot reaktorin suunnittelulämpötilalle ja -paineelle. Mikäli suunnittelulämpötilan ja loppulämpötilan välinen ero on pienempi kuin 30°C, antaa malli siitä ilmoituksen. Sama tilanne seuraa, mikäli suunnittelupaine on pienempi kuin 1,1 kertaa ulostulon paine. Ilmoitusten tarkoitus on ainoaan saada käyttäjä huomioimaan tilanne, eikä niillä ole merkitystä laskentaan.

Säiliön päätyjen muoto on valittavissa kolmesta eri vaihtoehdosta: poikkileikkaukseltaan ellipsin muotoisesta päädyistä, puolipallon muotoisesta päädyistä tai kalotista. Kalotin korkeus voidaan antaa syöttötietona tai laskea asettamalla katalyytin tilavuusosuus vakioksi ja käyttämällä Excelin "Goal Seek"-toimintoa kalotin korkeuden iteroimiseen.

Malli antaa tuloksena reaktorin hinnan dollareina sekä euroina.

Mikäli reaktorissa käytettävä katalyytti on nikkelikatalyytti, laskee malli katalyytin kertalatauksen hinnan katalyytin kilohinnan perusteella sekä euroissa että dollareissa. Mikäli käytettävä katalyytti on platinakatalyytti, laskee malli katalyytin ensimmäisen latauksen hinnan sekä katalyytin normaalilatauksen hinnan. Ensimmäisen latauksen hintaan on laskettu mukaan jalometalli, kun taas normaalilatauksen hinta koostuu katalyytistä ilman jalometallia.

6.4 Lämmönsiirrin

Lämmönsiirtimien hinta lasketaan kustannuslaskentamallin Lämmönsiirrinlohkolla. Valittavissa on kolme eri lämmönsiirrinmallia: myötä- ja vastavirtaan toimivat putkilämmönsiirtimet sekä ilmajäähdytteinen lämmönsiirrin. Lämmönsiirtimien vaipan oletetaan olevan hiiliterästä, mutta putkien materiaaliksi on valittavissa joko hiiliteräs tai ruostumaton teräs, ilmajäähdytteiselle lämmönsiirtimelle myös alumiini.

Syöttötietoina annetaan lämmönsiirtimen virtojen lämpötilat, jotka on määritelty jo simulointimallissa sekä simulointimallin laskema lämmönsiirtimen teho. Kylmän virran lämpötilat ovat vapaasti määritettävissä. Näiden arvojen lisäksi malliin on syötettävä lämmönsiirtimen kokonaislämmönsiirtokerroin U . Lämmönsiirtokertoimen likimääräiseksi määrittämiseksi löytyy useita keinoja kirjallisuudesta [63, s. 663], [68]. Jos molemman lämmönsiirtimessä virtaavat fluidit ovat kevyitä orgaanisia yhdisteitä, on lämmönsiirtokertoimen U arvo likimain $300\text{--}425\text{ W/m}^2$. Ilmajäähdytteisessä lämmönsiirtimessä voidaan suunnitteluarvona käyttää arvoa $57\text{ W/m}^2\text{K}$ ($10\text{ btu/hr ft}^2\text{ }^\circ\text{F}$) [69].

Edellä mainittujen arvojen lisäksi malliin tulee syöttää korjauskertoimen F arvo. Lisäksi on määritettävä, saadaanko lämmönsiirtimellä siirretty energia hyödynnettyä muualla prosessissa. Mikäli kyseessä on putkilämmönsiirrin, tällä on merkitystä määrittäessä käyttökustannuksia prosessille.

6.5 Pumppu

Malliin tulee syöttää lähtötietoina pumpun ulostulon paine, pumpun paine-ero, pumpun hyötysuhde ja joko pumpun läpi virtaavan nesteen tilavuusvirta tai massavirta ja tiheys. Pumpun paine-ero voidaan myös estimoida määrittämällä pumpun painepuolella olevassa putkilinjassa olevat laitteet. Laskentamalliin on sisällytetty tiedot lämmönsiirtimille, säätöventtiileille ja mittalaipoille ominaisista painehäviöistä [68]. Pumpun hyötysuhteen η_p approksimoitumiseen löytyy menetelmiä kirjallisuudesta. Yleisesti keskipakopumpun hyötysuhde on luokkaa 0,7–0,9 [63, s. 516]. Malli laskee pumpun hinnan sekä tehontarpeen annetuista syöttötiedoista. Lisäksi on valittava onko pumppu varapumppu vai jatkuvasti käytössä oleva laite. Mikäli pumppu on varalla, ei sen moottorin tehontarvetta huomioida vuotuisessa sähkönkulutuksessa.

Kustannuslaskentamalli laskee moottorin hinnan, hyötysuhteen ja sähkönkulutuksen pumpun hinnan laskemista varten annetuista tiedoista.

6.6 Kompressor

Myös kompressorin hinta voidaan määrittää likimääräisesti laitteen vaatiman tehon ja valmistusmateriaalin perusteella. Kompressorin materiaaliksi voidaan valita joko hiiliteräs tai ruostumaton teräs.

Malliin tulee antaa arvot syöttövirran paineelle, lämpötilalle, massavirralle ja moolimassalle. Näiden arvojen lisäksi on tiedettävä haluttu paine kompressorin ulostulossa, kompressorin hyötysuhde sekä kompressorin puristussuhde R_p . Petrokemian teollisuudessa käytettävillä sentrifugaalisilla kompressoreilla päästään yhdessä vaiheessa tyypillisesti puristussuhteeseen 1,2:1 [63, s. 521], joten useimmissa tapauksissa kompressorilta vaaditaan yhtä useampia vaiheita.

Tyypilliset arvot sentrifugaalisen kompressorin hyötysuhteelle ovat välillä 0,7–0,8 [63, s. 529].

6.7 Kustannukset

Kustannukset-lohkolla lasketaan katalyytti- ja laitehintojen kokonaissumma. Jokaisella erillisellä laitelohkolla lasketut arvot saadaan tallennettua taulukoiksi, jolloin niiden kokonaissummat ja kokonaiskustannusten annuiteettierät voidaan laskea. Sähkökäyttöisiltä laitteilta lasketaan myös vuotuinen sähkönkulutus.

Laitekustannukset diskontataan annuiteettimenetelmällä vuotuisiksi kustannuksiksi koko laitteiston käyttöiälle Yleistä-lohkossa määrättyä sisäistä korkokantaa käyttäen.

Katalyyttikustannusten annuiteettierien suuruudet lasketaan käyttämällä hyväksi Katalyytti-lohkossa laskettua katalyytin käyttöikää. Platinakatalyytille katalyyttimetallin hinta diskontataan koko laitteiston käyttöiälle, mutta katalyytin hinta ilman jalometallia katalyytin käyttöiälle. Nikkelikatalyytille katalyytin hinta diskontataan katalyytin käyttöiälle kokonaisuudessaan.

6.8 Investointikustannukset

Investointikustannukset-osiolla saadaan laskettua koko prosessilaitteiston hankintameno (Fixed Capital Investment, FCI), sekä kustannusarviot koko laitteiston hankintaprosessin eri osa-alueille. Hankintamenon suuruutta estimoidaan kolmella eri tavalla: Langin menetelmällä, prosenttiosuuksina toimitetun laitteiston hinnasta, sekä prosenttiosuuksina koko laitteiston hankintamenosta.

6.9 Käyttökustannukset

Erilaisten prosessikonfiguraatioiden käyttökustannukset voidaan estimoida kustannuslaskentamallin Käyttökustannukset-lohkolla. Käyttökustannuksiin luetaan mallissa kuuluviksi työvoimakustannukset, huoltokustannukset, sähkökustannukset, lämmönsiirtimissä siirtyvän energian laskennallinen hinta, sekä lisäksi katalyytin vaihtokustannusten ja katalyytin annuiteettierät.

Edellä mainituista sähkönkulutus, lämmönsiirtimistä hyötykäyttöön saatavan energian määrä sekä katalyytin ja katalyytin vaihtokustannusten annuiteettierät saadaan Kustannukset-osiosta.

Energian hinta on määritettävissä Yleistä-lohkossa. Energian hintana voidaan käyttää esimerkiksi höyryn hintaa [€/kWh], tai muuta lämpöenergian vaihtoehtoiskustannusta.

Syöttötietoina tarvitaan prosessivaiheiden lukumäärä, jonka perusteella saadaan laskettua vuotuiset työvoimakustannukset. Mikäli arvioitava prosessikonfiguraatio ei ole erityisen monimutkainen, on prosessivaiheita käytännössä kaksi kappaletta, reaktio ja lämmönsiirto.

6.10 Yhteenveto

Yhteenveto-lohkossa kootaan aiemmin lasketut tiedot yhdelle lomakkeelle. Lohkossa lasketaan tämän lisäksi vuotuiset kustannukset prosessille laskemalla yhteen vuotuiset käyttökustannukset, laitteiston hankintamenon annuiteettikustannus sekä vuotuiset katalyyttikustannukset: katalyytin annuiteettikustannus ja lisäksi platinakatalyytille katalyyttimetallin annuiteettikustannus.

7 Mallin testaus ja tulosten tarkastelu

7.1 Simulointimallit ja prosessikonfiguraatiot

Kustannuslaskentamallin testausta varten laadittiin kolme erilaista simulointimallia. Jokainen simulointimalli edustaa yhtä mahdollista iso-oktaanin hydraukseen soveltuvaa prosessikonfiguraatiota. Kustannuslaskentamallin tulosten keskinäisen vertailun mahdollistamiseksi jokaisessa simulointimallissa käytettiin yhtä suuria syöttövirtoja ja samoja syöttövirtojen koostumuksia. Hiilivetysyötön määrä jokaisessa simuloinnissa oli 50000 kg/h ja vetysyötön määrä 974 kg/h. Liitteessä 4 esitetty FLOWBAT-syöttötiedosto on eräs simulointimalleista. Simulointimallia vastaavan prosessikonfiguraation virtauskaavio on esitetty liitteessä 5. Ajoissa käytettiin sekä nikkeli- että platinakatalyyttiä.

Lopputuotteessa esiintyviä olefiineja olivat TMP-1, TMP-2 ja C₁₂-trimeerit. Lopputuotteen olefiinipitoisuuden maksimiarvoiksi valittiin 2 p-% ja 5 p-%; lopputuote on mahdollista saada täysin puhtaaksi olefiineistä, mutta tämä ei välttämättä ole taloudellisesti kannattavin ratkaisu. Jokaista prosessikonfiguraatiota simulointiin muuttamalla reaktorien kokoa ja joissain tapauksissa myös lämmönsiirtimien lämpötilaa, kunnes haluttu konversio ja lopputuotteen olefiinipitoisuus saavutettiin.

7.2 Kustannuslaskentamallit

Jokaisesta onnistuneesta simulointimallin ajosta laadittiin kustannuslaskelma, joka nimettiin käytetyn katalyytin sekä lopputuotteen olefiinipitoisuuden mukaan. Liitteessä 6 on esitetty yhteenvetotaulukko ajoista, josta nähdään muun muassa lopputuotteen olefiinipitoisuudet sekä kulloisessakin ajossa käytetty katalyytti,

kustannuslaskennassa mukana olevien laitteiden lukumäärä, katalyyttipetien mitat, reaktorien lämpötilat ja muut kustannuslaskentaan oleellisesti vaikuttavat muuttujat. Taulukosta selviää kustannuslaskentamallilla tapauskohtaisesti laskettu hankintameno laitteistolle, laitteiston vuotuiset kustannukset, sekä kokonaiskustannusten nykyarvo, joka on saatu laskemalla vuotuisten kustannusten nykyarvo koko laitteiston käyttöiältä.

Kustannuslaskelmien nimet ja numerot, käytetyt simulointimallit ja katalyytit sekä lopputuotteen olefiinipitoisuudet on esitetty taulukossa 8.

Taulukko 8. Käytetyt simulointimallit ja katalyytit.

Kustannuslaskelman nimi	Ajon numero	Käytetty simulointimalli	Katalyytti	Lopputuotteen Olefiinipitoisuus [p-%]
konf1(Pt20)	1	konf1	Pt	2,0
konf1(Pt377)	2	konf1	Pt	3,77
konf2(Pt179)	3	konf2	Pt	1,79
konf2(Pt179)	4	konf2	Pt	1,79
konf2(Pt380)	5	konf2	Pt	3,80
konf3(Pt194)	6	konf3	Pt	1,94
konf3(Pt389)	7	konf3	Pt	3, 89
konf1(Ni193)	8	konf1	Ni	1,93
konf1(Ni380)	9	konf1	Ni	3,8
konf2(Ni183)	10	konf2	Ni	1,83
konf2(Ni380)	11	konf2	Ni	3,8
konf3(Ni194)	12	konf3	Ni	1,94
konf3(Ni371)	13	konf3	Ni	3,71

Jotta kustannuslaskelmat olisivat keskenään vertailukelpoisia, käytettiin kustannuslaskennassa kustannuslaskentamallin muuttujille liitteessä 7 esitettyjä arvoja.

7.3 Tulokset

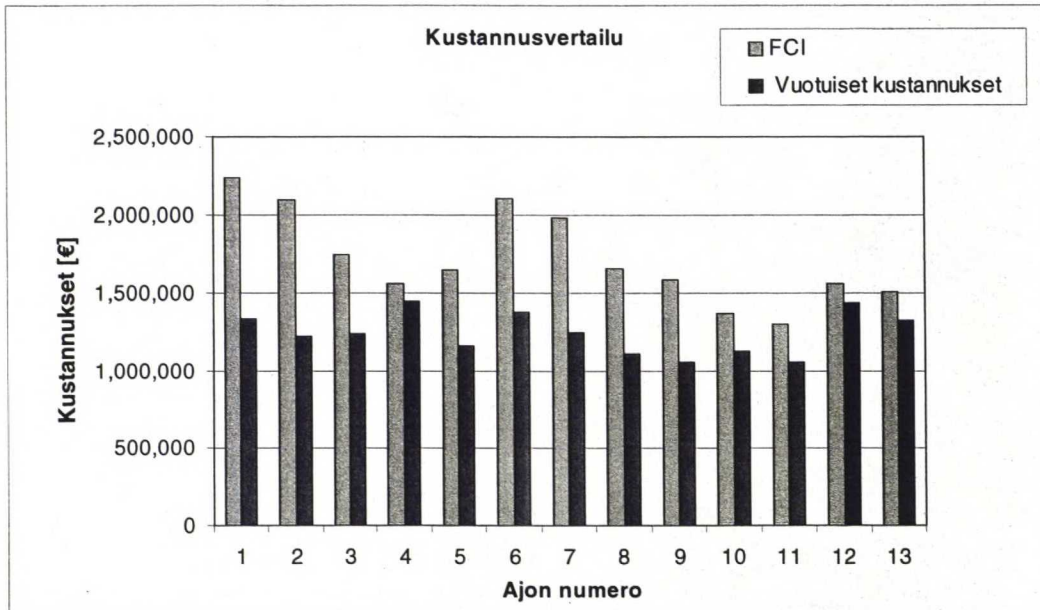
Kustannuslaskentamallin laskemiin vuotuisiin kustannuksiin huomioidaan

- Hankintamenon (FCI) annuiteetti
- Katalyyttimetallin annuiteettierä
- Työvoimakustannukset
- Huoltokustannukset
- Sähkökustannukset
- Lämmönsiirtimiltä talteen saatavan energian kustannusvaikutus, tuloa
- Katalyytin vaihtokustannusten annuiteettierä
- Katalyytin annuiteettierä

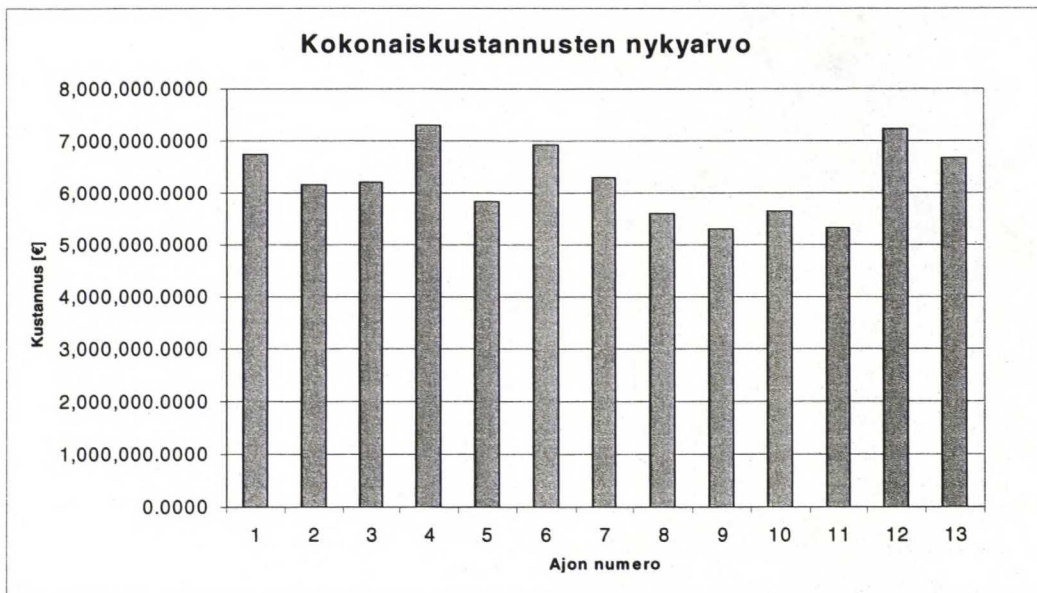
Vuotuisissa kustannuksissa on mukana talteen saatavan lämpöenergian kustannusvaikutus, joten vuotuisten kustannusten asemasta voidaan puhua myös vuotuisista nettokustannuksista. Kustannuslaskentamallilla lasketut tulokset eri ajojen hankintamenolle ja vuotuisille kustannuksille on esitetty kuvassa 18.

Kuvassa 19 on esitetty ajokohtaisesti laskettu kokonaiskustannusten nykyarvo. Kokonaiskustannusten nykyarvo on laskettu kertomalla koko laitteiston käyttöiän aikana kertyvien vuotuisten nettokustannusten summa diskonttauskertoimella f_{Summa} . Diskonttauskerroin voidaan laskea kaavalla

$$f_{\text{Summa}} = \frac{1}{r} - \frac{1}{r(r+1)^n} = \frac{1}{0,15} - \frac{1}{0,15(0,15+1)^{10}} = 5,019 \quad (30)$$



Kuva 18. Kustannuslaskentamallilla laskettu hankintameno ja vuotuinen kustannus.



Kuva 19. Kokonaiskustannusten nykyarvo.

Vuotuisia kustannuksia ja kokonaiskustannusten nykyarvoa tarkastellen ajo 9 on edullisin ratkaisu, joskin ero ajoihin 5 ja 11 on pieni. Ajojen 5 ja 9 suorittamiseen on käytetty eri katalyyttiä, ja kaikki ajot on suoritettu eri prosessikonfiguraatiolla.

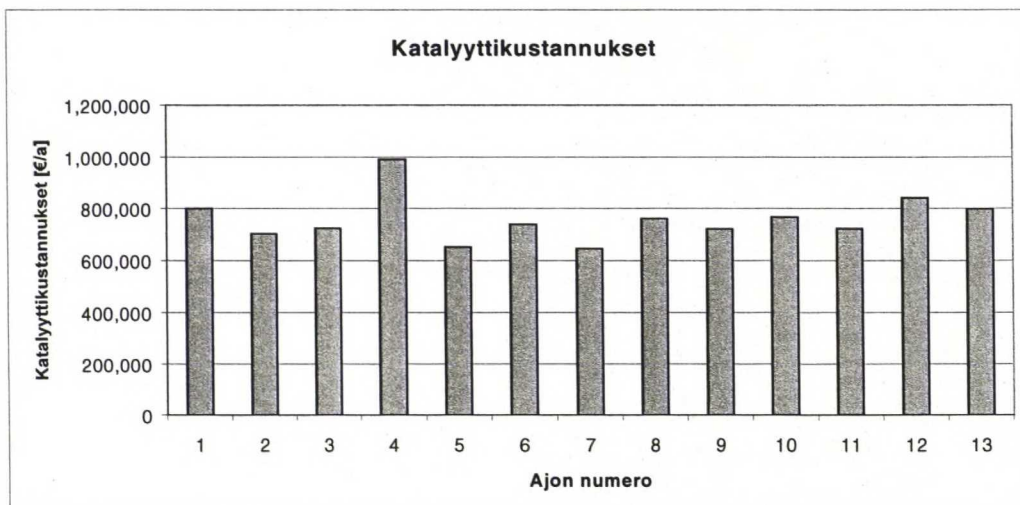
Pienet muutokset esimerkiksi katalyytin käyttöiässä tai prosessin olosuhteissa saattavat muuttaa tilannetta kumpaan tahansa suuntaan.

Kustannusten nykyarvoja tarkasteltaessa ajo 9 on edullisin vaihtoehto. Ero ajoon 11 on kuitenkin niin pieni, että hyvin pienet muutokset lähtötiedoissa saattavat muuttaa tilanteen ajoon 11 käytetyn prosessikonfiguraation hyväksi. Molemmat ajot on suoritettu nikkelikatalyytillä.

7.3.1 Katalyytin vaikutus kustannuksiin

Vuotuisiin katalyyttikustannuksiin lasketaan mukaan kaikki katalyytistä aiheutuvat kustannukset. Nikkelikatalyytillä kustannuksiin luetaan kuuluvaksi katalyytin vaihdosta aiheutuvien kustannusten annuiteettierä sekä itse katalyytin annuiteetikustannus. Platinakatalyytillä katalyyttikustannuksiin luetaan katalyyttimetallin annuiteetikustannus, katalyytin annuiteetikustannus ilman jalometallia sekä katalyytin vaihdosta aiheutuva annuiteetikustannus. Vuotuiset katalyyttikustannukset on esitetty kuvassa 20.

Ajo 4 on selkeästi suurin vuotuisilta katalyyttikustannuksiltaan. Tämä on loogista, sillä ajossa 4 toisen reaktorin katalyytin käyttöikä oli alle puolitoista vuotta, kun muilla platinakatalyytillä suoritetuilla ajoilla käyttöikä oli 4 vuotta. Suurta eroa katalyyttien välillä ei ole, mutta näyttää siltä, että ajojen olosuhteissa platinakatalyytti on kustannuksiltaan hieman edullisempi.



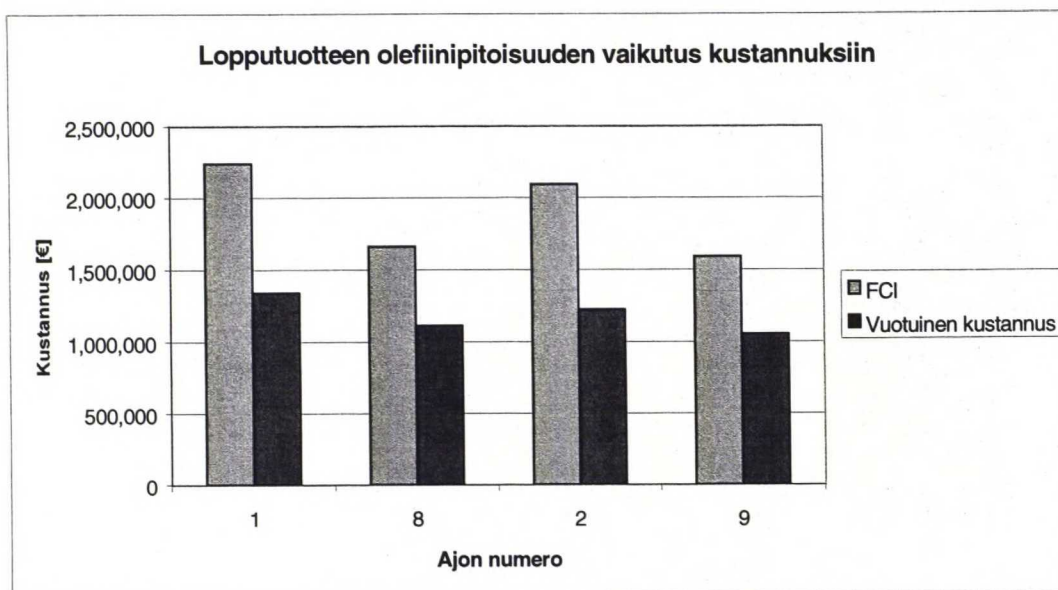
Kuva 20. Vuotuiset katalyyttikustannukset.

Ajot 3 ja 4 ovat täysin identtiset, lukuun ottamatta toisen reaktorin katalyytin käyttöikä. Kustannuslaskenta on suoritettu samasta simulointimallista saaduilla arvoilla. Ajossa 3 toisen reaktorin lämpötila nousee erittäin korkeaksi ja tämän vuoksi ajossa 4 reaktorin EOR-lämpötila on rajoitettu arvoon 255°C. Ajon 4 kokonaiskustannusten nykyarvo ja vuotuiset käyttökustannukset nousevat silti kaikkein korkeimmiksi, vaikka reaktoriin voidaan käyttää halvempaa materiaalia. Halvemman materiaalin kustannusvaikutus on ajan myötä olematon. Saattaisi tosin olla, ettei prosessia olisi todellisuudessa mahdollista ajaa niin korkeassa lämpötilassa kuin ajossa 3 on tehty, jolloin reaktorin lämpötilan rajoittaminen tulisi olemaan välttämätöntä. Yleisesti voidaan sanoa, että prosessia suunniteltaessa tulisi pyrkiä käyttökustannusten ja muiden vuotuisen kustannusten, kuten katalyyttikustannusten, minimoimiseen investointikustannusten minimoimisen sijasta.

7.3.2 Lopputuotteen olefiinipitoisuuden vaikutus kustannuksiin

Haluttu olefiinipitoisuus lopputuotteessa vaikuttaa tarvittavaan katalyytin määrään ja siten reaktorin kokoon sekä laitteiston hankintamenoon ja vuotuisiin kustannuksiin. Kuvassa 21 on esitetty simulointimallilla konf1 tehtyjen ajojen hankintamenot sekä vuotuiset kustannukset. Ajot 1 ja 2 on suoritettu

platinakatalyytillä ja ajot 8 ja 9 nikkelikatalyytillä. Ajoissa 1 ja 8 on lopputuotteen olefiinipitoisuus noin 2 p-%, kun taas ajoissa 2 ja 9 pitoisuus on likimain 4 p-%.

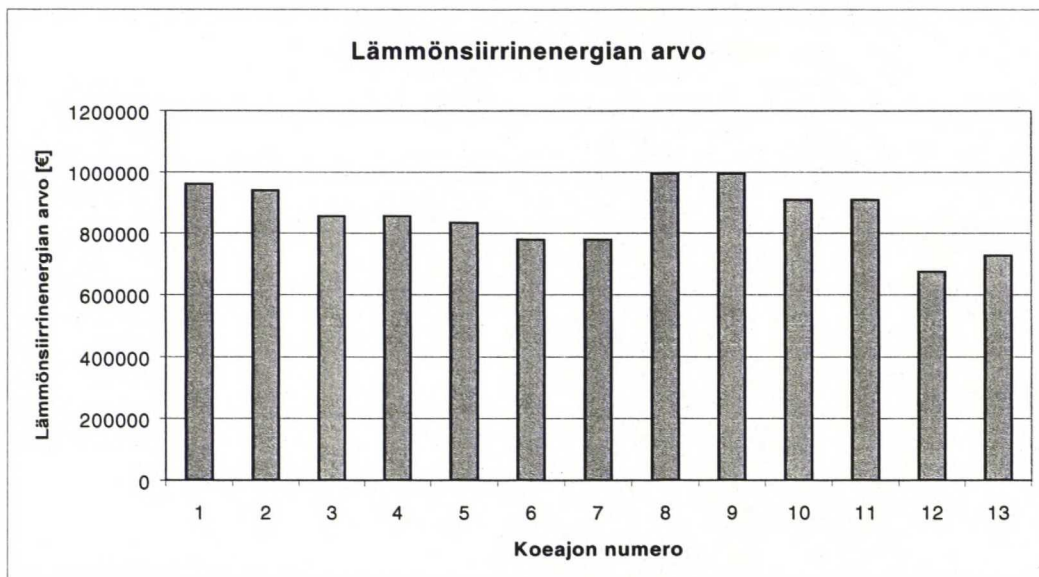


Kuva 21. Lopputuotteen olefiinipitoisuuden vaikutus laitteiston kustannuksiin.

Varsinkin platinakatalyyttiä käytettäessä ero hankintamenojen välillä on merkittävä. Erot hankintamenon suuruudessa johtuvat lähinnä eri kokoisista reaktoreista. On kuitenkin huomattava, että hankintamenoa estimoidaan kertoimilla, jolloin pienet erot laitteiden hinnassa moninkertaistuvat hankintamenoon. Todellisuudessa ero laitteistojen hankintamenoissa tuskin on aivan yhtä suuri. Parempi kuva todellisista kustannuksista saadaan vertailemalla vuotuisia kustannuksia keskenään. Katalyytin osuus vuotuisista kustannuksista on suuri, joten pienikin muutos katalyytin määrässä vaikuttaa merkittävästi kokonaiskustannuksiin. Kuvan 21 perusteella voidaan arvioida nikkelikatalyytin olevan kannattavampi vaihtoehto ajon olosuhteissa.

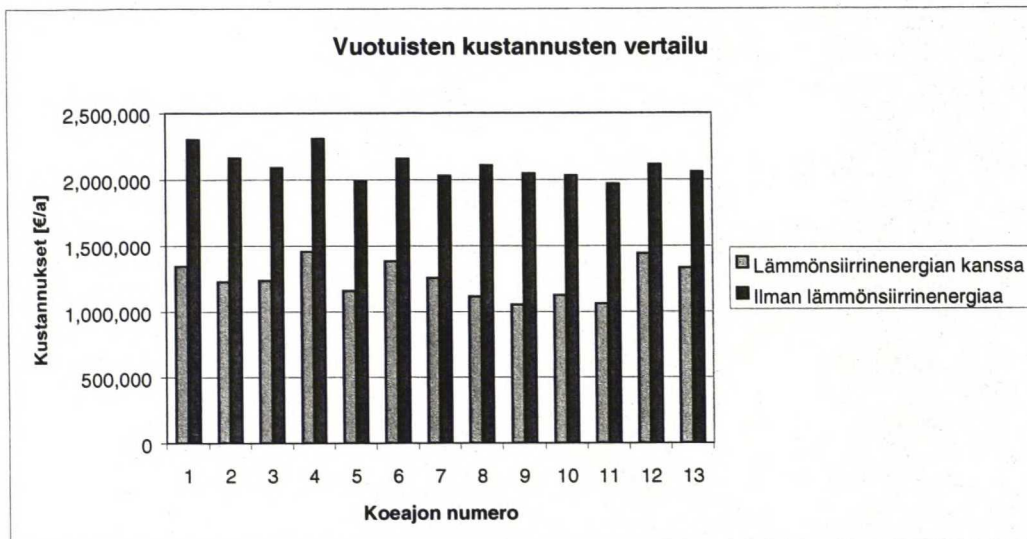
7.3.3 Talteen saatavan lämpöenergian vaikutus kustannuksiin

Kaikissa ajoissa oletettiin, että lämmönsiirrinten energia voidaan käyttää hyödyksi muualla prosessissa. Energian hinta määritettiin laskemalla lämmönsiirtimen tehoa vastaavan höyryn määrä. Laskennassa oletettiin, että kaikki lämmönsiirtimissä siirretty energia saadaan talteen ja hyödynnettyä. Energiasta syntyy näin ollen mittavia laskennallisia voittoja, jotka on huomioitu tuloina vuotuisia kustannuksia laskettaessa. Kuvasta 22 selviää lämmönsiirrinten energian laskennallinen arvo.

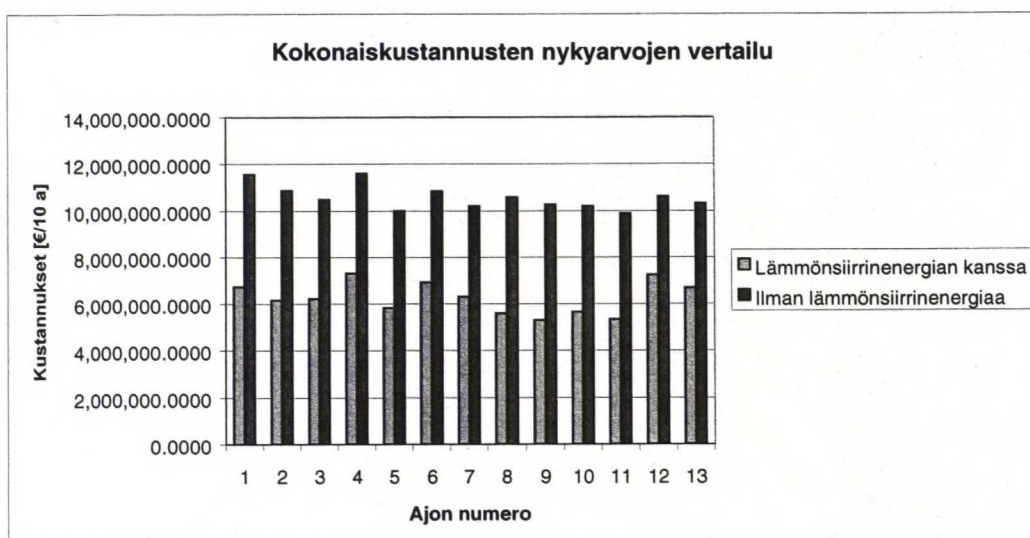


Kuva 22. Lämmönsiirtimiltä talteen saatavan energian arvo.

Lämmönsiirtimiltä talteen saatavalla energialla on suuri merkitys prosessin kannattavuuteen. Kustannusvaikutuksen määrittämiseksi ajojen kustannuksia vertailtiin tapauksessa jossa lämpöenergia voidaan hyödyntää ja tapauksessa, jossa sitä ei hyödynnetä. Vuotuisten kustannusten vertailu on esitetty kuvassa 23 ja kokonaiskustannusten nykyarvojen vertailu kuvassa 24.



Kuva 23. Vuotuisten kustannusten vertailu.



Kuva 24. Kokonaiskustannusten nykyarvojen vertailu.

Vuotuisia kustannuksia vertailtaessa huomataan, että ilman lämmönsiirtimiltä talteen saatavaa energiaa pienimmät kustannukset muodostuvat ajolle 11, kun taas energiaa hyödynnettäessä edullisin vaihtoehto on ajo 9. Ajot 9 ja 11 on suoritettu käyttäen eri simulointimalleja, joten optimaalisinta vaihtoehtoa etsittäessä on kiinnitettävä erityistä huomiota kustannuslaskentamallin muuttujien arvojen tarkkuuteen. Lopullinen vertailu edullisimpien vaihtoehtojen välillä tulee suorittaa käyttäen apuna tarkempia estimointimenetelmiä.

7.4 Mallin toiminta

Simulointimallilla saatiin simuloitua prosessia uskottavasti. Simulointimallien laatimisessa törmättiin kuitenkin myös ongelmiin. Suurten kierrätysvirtojen vuoksi simulointimalli konvergoi hitaasti. Simulointimallit vaativat erittäin hyvät arvaukset virtojen alkuarvoiksi, jotta simulointi onnistuu. Simuloidut reaktiot olivat hyvin eksotermisia, mikä aiheutti myös ongelmia mallin konvergoitumisessa. Useissa tapauksissa reaktorin lämpötila nousi liian nopeasti, eikä ohjelman laskenta-algoritmi pysynyt lämpötilan nousun perässä. Tämä johti ohjelman suorituksen loppumiseen ja ajon epäonnistumiseen. Ongelma voidaan ratkaista pitämällä reaktorien koot lähtökohtaisesti pieninä ja muuttamalla reaktorien mittoja ainoastaan vähän kerrallaan. Simulointiin on syytä varata runsaasti aikaa, ja ajojen valmistelu on syytä tehdä huolella. Tehdyt ajot suoritettiin prosessikonfiguraatioiden keskinäisen vertailun mahdollistamiseksi samoilla syöttövirran arvoilla, eikä työssä näin ollen kokeiltu syötön pitoisuuksien muuttamisen vaikutusta lopputuloksiin.

Laskentamallilla saatiin eroja ajojen välille, kuten oli tarkoituskin. Tulosten perusteella eniten kustannuksiin vaikuttavia muuttujia olivat katalyytin tyyppi, määrä ja käyttöikä, talteen saatavan lämpöenergian määrä sekä käytetty prosessikonfiguraatio. Eri prosessiolosuhteiden vaikutus hankintamenoon todettiin pieneksi, mutta olosuhteiden muuttamisella voi olla dramaattinen vaikutus muihin kustannuksiin, kuten katalyyttikustannuksiin. Laskentamallin tarkkuudesta on vaikea esittää arvioita, sillä vertailukohtaa todellisuuteen ei toistaiseksi ole. Monet malliin syötettävistä muuttujan arvoista ovat sellaisia, että täsmällisten arvojen saaminen laskentaa varten vaatii huomattavan paljon empiiristä tietoa. Mallin oikeellisuutta voidaan tarkastella vasta sitten, kun tätä tietoa on tarpeeksi saatavilla. Tämä on toistaiseksi mallin heikkous, joka tulee ottaa huomioon tarkasteltaessa mallilla laskettuja tuloksia. Erityisesti katalyytin deaktivoitumisen tarkka mallintaminen vaatii tietämystä toimivasta prosessista ja

sen käyttäytymisestä. Katalyytin deaktivoituminen on suurin yksittäinen prosessin kustannuksiin vaikuttava tekijä, joten sen mallintamisessa tulee olla erityisen huolellinen.

Mallia käytettäessä on myös ymmärrettävä, että se on parhaimmillaankin ainoastaan niin tarkka kuin siihen sisällytetyt kustannuskorrelaatiot ovat. Parhaimmillaan mallin korrelaatioilla voidaan päästä likimäärin 25-30 % virhemarginaaliin [63, s. 250]. On oletettavaa, että mikäli mallilla vertaillaan keskenään samankaltaisia prosessikonfiguraatioita samoin lähtöarvoin, päästään ajojen keskinäisessä vertailussa kohtuulliseen tarkkuuteen. Vaikka mallin laskemat lukuarvot eivät olisi absoluuttisesti kovinkaan tarkkoja todellisuuteen verrattuna, mallilla suoritettujen ajojen keskinäinen paremmuus ja kannattavuus saadaan silti selville.

8 Johtopäätökset

Työssä kehitettiin kaksiosainen laskentamalli iso-oktaanin tuotantoprosessin investointi- ja käyttökustannusten laskentaan ja optimointiin. Prosessin simulointi toteutettiin FLOWBAT-ohjelmalla. Ohjelman syöttötiedostot laadittiin kolmen erilaisen iso-oktaanin hydraukseen soveltuvan prosessikonfiguraation pohjalta. Reaktorien koot optimoitiin simulointimallilla yrityksen ja erehdyksen kautta, kunnes lopputuotteeseen saatiin haluttu olefiinipitoisuus. Excel-laskentamalli laadittiin siten, että syöttötietoina voitiin käyttää mahdollisimman paljon simuloinnin lopputuloksia.

Mallilla tehdyt testiajot osoittavat, että suurimpia yksittäisen prosessikonfiguraation kustannuksiin vaikuttavia tekijöitä olivat erilaiset käytettyyn katalyyttiin liittyvät muuttujat, kuten katalyytin tyyppi, määrä ja käyttöikä, haluttu lopputuotteen olefiinipitoisuus sekä lämmönsiirtimiltä talteen saatavan energian määrä ja hinta. Testiajot eivät välttämättä edusta kyseisen konfiguraation optimitapauksia, joten kunkin konfiguraation optimoimiseksi on syytä tehdä enemmän simulointiajoja.

Reaktorien lämpötilalla on myös suuri vaikutus kokonaiskustannuksiin. Vaikka hydrausreaktion kinetiikka suosii korkeista lämpötiloista, huononee reaktion selektiivisyys lämpötilan noustessa. Kohonnut lämpötila vaatii suuremman paineen mikäli reaktioseos halutaan pitää nestefaasissa. Reaktorin lämpötila vaikuttaa käytettävään rakennemateriaaliin ja siten investointikustannuksiin; reaktorin materiaalin kustannusvaikutus on kuitenkin ajan kuluessa melko pieni. Reaktorin alkulämpötilalla on suuri vaikutus siihen kuinka kauan katalyyttiä voidaan käyttää. Simulointimallilla käytettäessä olisi syytä reaktorin koon optimoinnin lisäksi pyrkiä saavuttamaan reaktoreille mahdollisimman alhainen alkulämpötila.

Käytettävä katalyytti on yksi päämuuttuja prosessin kokonaiskustannuksissa. Sekä katalyytin hinta että käyttöikä ovat muuttujia, joille olisi syytä saada määritettyä hyvin totuudenmukaiset arvot, mikäli vertailuja eri katalyyttivaihtoehtojen välillä halutaan suorittaa. Simulointimallilla havaittiin, että käytettäessä nikkelikatalyyttiä saadaan haluttu konversio aikaan pienemmällä katalyyttimäärällä ja näin ollen myös pienemmällä reaktoreilla. Nikkelikatalyytin nopeamman deaktivoitumisen ja pienemmän aktivoitumisenergian vuoksi katalyytin käyttöikä on kuitenkin platinakatalyyttiä huonompi. Suoritettujen ajojen perusteella nikkelikatalyytti on useimmissa tapauksissa jonkin verran platinakatalyyttiä edullisempi vaihtoehto.

Investointikustannusten estimoinnissa käytettävät prosenttikertoimet vaikuttavat merkittävästi investointi- ja käyttökustannusten ja siten koko mallin tarkkuuteen. Työssä käytettiin kirjallisuudesta saatuja arvoja, koska ne olivat tarkimmat käytettävissä olevat arvot. Mallia käytettäessä on aina syytä käyttää mahdollisimman tarkkoja arvoja prosenttikertoimille, mieluiten aikaisempaan kokemukseen perustuvia kuin valmiita taulukkoarvoja.

Talteen otetun lämpöenergian kustannusvaikutus on tehtyjen simulointiajojen perusteella erittäin suuri. Myös todellisuudessa talteen saatavalla energialla on suuri merkitys prosessin taloudellisuuteen. Malli ottaa huomioon ainoastaan energian hintaestimaatista lasketun laskennallisen kustannuksen, johon ei ole sisällytetty vaihtoehtoisten ratkaisujen kustannusvaikutusta, esimerkiksi prosessivirran jäähdytyskustannuksia tapauksessa, jossa energiaa ei hyödynnetä. Laskennallisen arvon määrittäminen talteen otettavalle energialle on vaikeaa, joten kustannusvaikutuksen tarkkuus ei ole kovin hyvä. Energian hinnan voi määrittää jokaiselle lämmönsiirtimelle tapauskohtaisesti, kun tiedetään mikä on talteen otetun energian käyttökohde.

9 Jatkotutkimusehdotukset

Jatkotutkimuksessa huomiota on syytä kiinnittää huomiota katalyytin deaktivoitumisen tutkimiseen. Katalyyttikustannusten estimointitarkkuuden parantamiseksi tulee jo toimivasta prosessista kerätä tietoa katalyytin deaktivoitumisen nopeudesta ja deaktivoitumisen aiheuttajista. Suurin yksittäinen tekijä katalyytin deaktivoitumisessa on syöttövirran mukana prosessiin tuleva rikki, joka myrkyttää katalyytin. Syötön rikkipitoisuutta on syytä tarkkailla ja katalyytin deaktivoitumisen nopeutta rikkipitoisuuden funktiona kannattaa tutkia. Myös kinetiikkatutkimukseen kannattaa panostaa, sillä esimerkiksi syöttötietoina annettavalla reaktion aktivoitumisenergialla on merkittävä vaikutus mallin laskennan tarkkuuteen.

Kustannuslaskennassa käytettyjä prosenttiosuuksia kannattaa selvittää jo toteutuneista projekteista tai muita mahdollisista lähteistä. Kustannuslaskentamallissa käytettyihin kustannuskorrelaatioihin on hyvä perehtyä ja verrata niitä todellisiin, tunnettuihin tapauksiin.

Simulointimallin kehittämisessä seuraava askel tulisi olla optimoinnin automatisointi siten, että malli mitoittaa reaktorit annettujen tuotespesifikaatioiden tai konversion ja lämpötilojen perusteella, mikäli mallin laskenta ei osoittaudu liian raskaaksi.

Viitteet

1. Sloan, D., Birkhoff, R., Gilbert, M.F., Nurminen, M., Pyhälahti, A., Isooctane Production From C₄'s as an Alternative to MTBE, *Proc. NPRA*, San Antonio, TX, AM-00-324 (2002).
2. Anon., *Executive Order D-5-99 by the Governor of the State of California*, 25.3.1999.
3. Trotta, R., Marchionna, M., Amoretto, F., The SP-Isoether Process to Produce Superior Alkylate Streams in MTBE or ETBE Plants, http://www.snamprogetti.it/inglese/isoether/isoether_articolo.htm, 25.2.2003
4. Anon., Hydrocarbon Processing's Refining Processes 2002, *Hydrocarbon Processing* **81** (11) (2002), ss. 124-133.
5. Rylander, P.N., Hydrogenation and Dehydrogenation, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A13*, 5. painos, toim. Elvers, B., Rounsaville, J ja Schulz, G., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1989, ss. 487-490.
6. Hasanen, A., *Hydrausprosessin laskenta*, Diplomityö, Teknillinen Korkeakoulu, Kemian tekniikan osasto, Espoo 2002, ss. 2-8.
7. Brunelli, M., Castelvetro, W., Bellussi, G., Peratello, S., Catalyst and Process for Oligomerizing Olefins, *U.S. Pat. 5,510,555*, 23.4.1996.
8. Lylykangas, M.S., Rautanen, P.A., Krause, A.O.I., Liquid-Phase Hydrogenation Kinetics of Isooctenes on Ni/Al₂O₃, *AIChE J.*, Submitted for publication.

9. Horiuti, J., Polanyi, M., Exchange Reactions of Hydrogen on Metallic Catalysts, *Trans. Faraday Soc.*, **30** (1934), 1164.
10. Marchionna, M., Sanfilippo D., Quality Components, *Hydrocarbon Engineering* **7** (7) (2002), ss. 49-51.
11. Ryus, J.D., Bolger, B., Production of Paraffins from Lower Boiling Olefins, *U.S. Pat.* 2,259,862, 21.10.1941.
12. Le Page, J-F., Cosyns, J., Miquel, J., Juguin, B., Process for the Conversion of Olefinic C₄ Cuts from Steam Cracking to High Octane Gasoline and Butane, *U.S. Patent* 4,197,185, 8.4.1980
13. Vicari, M., Walter, M., Dilling, S., Catalytic Gas-Phase Hydrogenation of Olefins, *U.S. Patent* 6,037,510, 14.3.2000.
14. Friedlander, R.H., Ward, D.J., Obenaus, F., Nierlich, F., Neumeister, J., Make Plasticizer olefins via n-butene dimerization, *Hydrocarbon Processing* **65** (2) (1986), ss. 31-33.
15. Polanek, P., Harald, S., Irgang, M., Erdbrügger, C.F., Nickel-Containing Hydrogenation Catalysts, *U.S. Patent* 5,736,484, 7.4.1998.
16. Gildert, G.R., Loescher, M.E., Catalytic Distillation Process for the Production of C₈ Alkanes, *U.S. Patent* 6,274,783, 14.8.2001.
17. Maraschino, M.J., Apparatus and Process for Hydrogenations, *U.S. Patent* 6,284,104, 4.9.2001.

18. Bakshi, A.S., Loescher, M.E., Sahay, N., Process for the Production of Gasoline Stocks, *Internat. Pat. WO01/81278*, 1.11.2001.
- 19 Webber, K.M., Kaminsky, M.P., Kahn, A.P., Impurities Removal, *U.S. Patent 6,325,561*, 11.12.2001.
20. Mc Culloch, B., Gordon, J.L., Kokayjeff, P., Abdo, S.F., Wei, D.H., Hydrotreating Olefin Stream with Complete Destruction of Oxygenates, *U.S. Patent 6,548,721*, 15.4.2003.
21. Di Gerolamo, M., Catani, R., Marchionna, M., Process for the Hydrogenation of Brached Olefins Deriving From the Dimerization of Isobutene, *U.S. Patent Application Publication US 2003/0078462 A1*, 24.4.2003.
22. Rossini, S., Marchionna, M., Pescarollo E., Piccoli, V., SanFilippo, D., Trotta, R., Ether Synthesis from C4 Streams: A Highly Integrated and Versatile Technology Portfolio, *Erdöl Erdgas Kohle*, **114** (7) (1998) 381-383.
23. Marchionna, M., Ancillotti, S., Di Gerolamo, M., Process for Joint Production of Ether and Hydrocarbons with a High Octane Number, *U.S. Patent 5,723,687*, 3.3.1998.
24. Kolodziej, R., Key Technologies for Replacing MTBE, www.sts-aiche.org/DINMTG0402.pdf, 25.2.2003.
25. Tsai, M.J., Kolodziej, R., Consider New Technologies to Replace MTBE, *Hydrocarbon Processing* **81** (2) (2002) ss. 81-88.
26. Anon., Who is Equistar?, <http://www.equistarchem.com/html/about/index.htm>, 5.3.2003.

27. Anon., Partnership Formed for MTBE replacement, *Hydrocarbon Processing* **80** (11) (2001).
28. Anon., NExOCTANE™, <http://www.nesteengineering.com/document.asp?path=1488;1495;1522;4471;4483;10665>, 28.2.2003.
29. Walas, S.M., *Chemical Process Equipment*, Butterworth-Heineman, Newton 1990, ss. 562-565.
30. Forzatti, P., Lietti, L., Catalyst Deactivation, *Catalysis Today* **52** (1999) 165-181.
31. Fogler, H.S., *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 2. Painos, Prentice-Hall International, Upper Saddle River 1992, 838 s.
32. Anderson, J.R., Boudart, M. (ed.), *Catalysis: Science and Technology Vol. 1*, Springer-Verlag Berlin 1981, 309 s.
33. Larsson, M., *Coke on Supported Palladium and Platinum Catalysts*, Väitöskirja, Chalmers University of Technology, Department of Chemical Reaction Engineering, Göteborg, 1997.
34. Twigg, M.V., *Catalyst Handbook*, 2. Painos, Manson Publishing Co., Lontoo 1996, ss. 71-79.
35. Marécot, P., Paraiso, E., Dumas, J.M., Barbier, J., Deactivation of Nickel Catalysts by Sulphur Compounds I. Benzene Hydrogenation. *Applied Catalysis A: General* **80** (1992) 79-88.

36. Marécot, P., Paraiso, E., Dumas, J.M., Barbier, J., Deactivation of Nickel Catalyst by Sulphur Compounds II. Chemisorption of Hydrogen Sulphide, *Applied Catalysis A: General* **80** (1992) 89-97.
37. Poels, E.K., van Beek, W.P., den Hoed, W., Visser, C., Deactivation of Fixed-Bed Nickel Hydrogenation Catalysts by Sulfur, *Fuel*, **74** (12) (1995) 1800-1805.
38. Vradman, L., Herskowitz, M., Korin, E., Wisniak, J., Regeneration of Poisoned Nickel Catalyst by Supercritical CO₂ Extraction, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2000) 1589-1590.
39. Chiou, J.F., Huang, Y-L., Lin T-B., Chang, J-R., Aromatics Reduction over Supported Platinum Catalysts. 1. Effect of Sulfur on the Catalyst Deactivation of Tetralin Hydrogenation, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1995) 4277-4283.
40. Lin, T-B., Jan, C-A., Chang, J-R., Aromatics Reduction over Supported Platinum Catalyst. 2. Improvement in Sulfur Resistance by Addition of Palladium to Supported Platinum Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1995) 4284-4289.
41. Mathieu, M-V., Primet, M., Sulfurization and Regeneration of Platinum, *Applied Catalysis* **9** (1984) 361-370.
42. Nasri, A.S., Jones, J.M., Dupont, V.A., Williams, A., A Comparative Study of Sulfur Poisoning and Regeneration of Precious-Metal Catalysts, *Energy & Fuels* **12** (1998) 1130-1134.
43. Apesteguia, C.R., Garetto, T.F., Borgna, A., On The Sulfur-Aided Metal-Support Interaction in Pt/Al₂O₃-Cl Catalysts, *Journal of Catalysis* **106** (1987) 73-84.

44. Chang, J-R., Chang, S-L., Lin, T-B., γ -Alumina-Supported Pt Catalysts for Aromatics Reduction: A Structural Investigation of Sulfur Poisoning Catalyst Deactivation, *Journal of Catalysis* **169** (1997) 338-346.
45. Chang, J-R., Chang, S-L., Catalytic Properties of γ -Alumina-Supported Pt Catalysts for Tetralin Hydrogenation. Effects of Sulfur-Poisoning and Hydrogen Reactivation, *Journal of Catalysis* **176** (1998) 42-51.
46. Bartholomew, C.H., Mechanisms of Catalyst Deactivation, *Applied Catalysis A: General* **212** (2001) 17-60.
47. Rossini, S., The Impact of Catalytic Materials on Fuel Reformulation, *Catalysis Today* **77** (2003) 467-484.
48. Babich, I.V., Moulin, J.A., Science and Technology of Novel Processes for Deep Desulfuration of Oil Refinery Streams: A Review, *Fuel* **82** (2003) 607-631.
49. Allen, D.T., Rosselot, S.R., *Pollution Prevention for Chemical Processes*, Wiley & Sons, New York 1997, ss. 348-349.
50. Anon., PrimeG+/OATS, http://www.axens.net/html-gb/menu/frameset_dyn2.html?name=http%3A//212.180.3.192/html-gb/offer/offer_processes_84.html, 27.5.2003.
51. Anon., SCANfining for Low Sulfur Gasoline, http://www.prod.exxonmobil.com/refiningtechnologies/pdf/JPI_2002_SCANfining_for_Low_Sulfur_Gasoline.pdf, 27.5.2003
52. Gardner, R., Schwartz, E.A., Rock, K.L., Canadian Refinery Starts Up First of Kind Desulfurization Unit, *Oil&Gas Journal* **99** (25) (2001).

53. Anon., Johnson Matthey's step by step refining program provides you with a hassle free method for the reclamation of your precious metal assets, <http://chemicals.matthey.com/refprocess.asp>, 19.3.2003.
54. Anon., Finance and Economics: Going Platinum; Precious Metals, *The Economist* **366** (2003), s. 68.
55. Anon., Outokumpu Metal Monitor, <http://outokumpu.com/metalsfr/monitor.html>, 19.3.2003.
56. Anon., Platinum Today: Prices, <http://www.platinum.matthey.com/prices/reports.php>, 19.3.2003.
57. Elliot, D., Going Platinum: Drive for Diesel Boosts Demand for Metal, *Barron's* 6.1.2003, s. MW13.
58. Anon., Platinum price soars to 17-year high, *Platt's Metal Week* **74** (4) (2003), s. 12.
59. Anon., Nickel Price Forecast to Jump 50 cents/lb in 2003: Conference, *Platt's Metal Week* **73** (48)(2002).
60. Trimm, D.L., The Regeneration or Disposal of Deactivated Heterogenous Catalyst, *Applied Catalysis A: General* **212** (2001) 153-160.
61. Anon., Flowbat, <http://www.hut.fi/Units/ChemEng/research/Software/flowbat>, 16.6.2003.

62. Aittamaa, J., Keskinen, K., *Flowbat – User's Instruction Manual*, Laboratory of Chemical Engineering, Helsinki University of Technology, Espoo (2002).
63. Peters, M.S., Timmerhaus, K.D., West, R.E., *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 5. Painos, McGraw-Hill, New York 2003, 988 s.
64. Anon., Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressure in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants, *API Recommended Practice 941*, 5. painos, American Petroleum Institute, Washington D.C. 1997.
65. Kharbanda, O.P., *Process Plant & Equipment Cost Estimation*, 1. Painos, Sevak Publications, Bombay 1977, 247 s.
66. Kakac, S., Hongtan, L., *Heat Exchangers – Selection, Rating and Thermal Design*, 2. painos, CRC Press, Boca Raton 2002, ss. 43-71.
67. Perry, R.H., Green D.W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, McGraw-Hill, 7. Painos, New York 1999.
68. Hurme, M., *Tehdassuunnittelu II*, 6. painos, TKK Kemian tekniikan osasto, Otaniemi 2002, 91 s.
69. Anon., Wolverine Tube Heat Transfer Data Book, <http://wlv.com/products/databook>, 26.5.2003.

Liiteluettelo

1. Laskuesimerkki kustannuslaskennasta käsin laskettuna
2. Investointikustannusten arviointi
3. Lohkokaavio kustannuslaskentamallista
4. Simulointimalli konf3, Flowbat-syöttötiedosto
5. Virtauskaavio simulointimallista konf3
6. Yhteenvedotaulukko optimointimallin testausajoista
7. Kustannuslaskennassa käytetyt kaikille ajoille yhteiset muuttujat

Laskuesimerkissä käytetään liitteessä 7 esitettyjä arvoja, mikäli toisin ei ole mainittu.

1 Katalyytti

Laskuesimerkissä käytetään platinakatalyyttiä.

1.1 Deaktivoitumiskertoimen määrittäminen

Katalyytin käyttötunnit, $t_d = 16800$ h

Aktiivisuus hetkellä t , $a = 0,5$

Loppuaktiivisuuden raja-arvo, $c = 0,1$

$$a = (a_0 - c)e^{-k_d t} + c$$

$$\Rightarrow \frac{(a - c)}{(a_0 - c)} = e^{-k_d t}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{(a - c)}{(a_0 - c)} = -k_d t$$

$$\Rightarrow k_d = \frac{\ln \frac{(a_0 - c)}{(a - c)}}{t} \quad (9)$$

$$k_d = \frac{\ln \frac{(1 - 0,1)}{(0,5 - 0,1)}}{16800} = 4,82 \cdot 10^{-5} h^{-1}$$

1.2 Loppulämpötila ja käyttöikä

$$k(T)a(T,t) = k_0$$

$$\Rightarrow k_0 \exp\left(\frac{E_A}{R}\right)\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \cdot a = k_0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right) \cdot \frac{E_A}{R} = \ln a$$

$$\Rightarrow a = e^{\left(\frac{E_A}{R}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)}$$

katalyytin deaktivoituminen ensimmäistä astetta, deaktivoitumiskertoimen arvo ei riipu lämpötilasta

$$-\frac{da}{t} = k_d a$$

$$\Rightarrow \ln a = -k_d t$$

sijoitus yllä olevaan yhtälöön

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \cdot \frac{E_A}{R} = k_d t$$

$$\Rightarrow T = \left(\frac{1}{T_0} - \frac{k_d R}{E_A} \cdot t\right)^{-1} \quad (10)$$

$$\Rightarrow t = \frac{1}{k_d} \cdot \frac{E_A}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad (11)$$

Reaktorin alkulämpötila (SOR) $T_0 = 200^\circ\text{C} = 473,15 \text{ K}$

$$T = \left(\frac{1}{473K} - \frac{4,82 \cdot 10^{-5} h^{-1} \cdot 8,3144 \cdot 10^{-3} \frac{kJ}{mol \cdot K} \cdot 33600h}{31,5 \frac{kJ}{mol}} \right)^{-1} = 592,9K = 319,7^{\circ}C$$

2 Reaktorin ja katalyyttilatauksen hinnan laskeminen

Katalyyttipedin halkaisija = 2 m

Katalyyttipedin korkeus = 1,77 m

Katalyyttipedin tilavuus = $(2m/2)^2 \cdot \pi \cdot 1,77m = 5,56 m^3$

Katalyytin bulkkitiheys = $800 kg/m^3$

Katalyytin määrä = $5,56 m^3 \cdot 800 kg/m^3 = 4448,5 kg$

Ulostulon lämpötila = $320^{\circ}C$

Suunnittelulämpötila $T_s = 350^{\circ}C$

Syötön paine = $3000 kPa$

Suunnittelupaine $P = 3300 kPa$

Reaktorin päädyn sisäsäde vaipan liitoskohdasta $L_a = 1 m$

Vaipan sisäsäde $r_i = 1 m$

Korroosiovara $C_c = 0,003 m$

Hitsausaumojen vahvuuskerroin $E_j = 0,8$

Metallin tiheys $\rho_m = 7850 kg/m^3$

Kalotin sisäkorkeus $IDD = 0,373 m$

Päädyn seinämän minimipaksuus lasketaan yhtälöllä 16

$$\tau = \frac{0,885PL_a}{SE_j - 0,1P} + C_c \quad (16)$$

$P = 3300 \text{ kPa}$, $S = 82700 \text{ kPa}$ ($T_s > 343 \text{ °C}$)

$$\tau = \frac{0,885 \cdot 3300 \text{ kPa} \cdot 1 \text{ m}}{82700 \text{ kPa} \cdot 0,8 - 0,1 \cdot 3300 \text{ kPa}} + 0,003 \text{ m} = 0,0474 \text{ m} = 4,74 \text{ cm}$$

Kalotin ulkohalkaisija $OD = (L_a + C_c + \tau) \cdot 2 = (1 + 0,003 + 0,0474) \text{ m} \cdot 2 = 2,101 \text{ m}$

Vaipan seinämän minimipaksuus yhtälöstä 12

$$\tau = \frac{P \cdot r_i}{SE_j - 0,6P} + C_c \quad (12)$$

$$\tau = \frac{3300 \text{ kPa} \cdot 1 \text{ m}}{82700 \cdot 0,8 - 0,6 \cdot 3300 \text{ kPa}} + 0,003 \text{ m} = 0,0544 \text{ m} = 5,44 \text{ cm}$$

Päädyn tilavuus yhtälöstä 17

$$V = 0,9 \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot L_a^2}{3} \cdot IDD \right) \quad (17)$$

$$V = 0,9 \cdot \left(\frac{2 \cdot \pi \cdot (1 \text{ m})^2}{3} \cdot 0,373 \text{ m} \right) = 0,703 \text{ m}^3$$

Vaipan korkeus = 2,77 m

Vaipan tilavuus = $\pi \cdot r_r^2 \cdot 2,77 \text{ m} = 8,7 \text{ m}^3$

Reaktorin sisätilavuus = $8,7 \text{ m}^3 + 2 \cdot 0,703 \text{ m}^3 = 10,11 \text{ m}^3$

$$\text{Vaipan ulkohalkaisija} = (r_i + C_c + \tau) \cdot 2 = (1 \text{ m} + 0,003 \text{ m} + 0,0544 \text{ m}) \cdot 2 \\ = 2,115 \text{ m}$$

Päätylevyn pinta-alakerroin taulukosta 3.

$$D/\pi = 2,115 \text{ m} / 0,0474 \text{ m} = 44,61$$

$$\text{Kerroin} = 1,11$$

$$\text{Päätylevyn halkaisija on} = 1,11 \cdot 2,101 \text{ m} = 2,332 \text{ m}$$

Reaktoriin vaaditun metallin tilavuus:

$$V = 2[(2,332 \text{ m}/2)^2 \cdot \pi \cdot 0,0474 \text{ m}] + [(2,115 \text{ m}/2)^2 \cdot \pi \cdot 2,77 \text{ m} - (1 \text{ m})^2 \cdot \pi \cdot 2,77 \text{ m}] \\ = 1,433 \text{ m}^3$$

$$\text{Reaktoriin vaadittavan metallin massa} = 1,433 \text{ m}^3 \cdot 7850 \text{ kg/m}^3 = 11249 \text{ kg}$$

$$\text{Reaktorin paino yhteineen, miesluokkuineen ja kiinnikkeineen} = 1,15 \cdot 11249 \text{ kg} \\ = 12936 \text{ kg}$$

Materiaalin kustannuskerroin = 1,83 ($T_s > 270,11^\circ\text{C}$), SA-387

Reaktorin kilohinta yhtälöllä 21

$$C_R = 73(W_R)^{-0,34} \tag{21}$$

$$C_R = 73(12936)^{-0,34} \cdot 1,83 = 5,34 \frac{\$}{\text{kg}}$$

$$\text{Reaktorin hinta} = 5,34 \text{ \$/kg} \cdot 12936 \text{ kg} = 69113 \$$$

$$\text{Reaktorin hinta euroina} = 69113 \$ / 1,15 \text{ \$/€} = 60098 €$$

Ensimmäisen katalyyttilatauksen hinta = $4448,5 \text{ kg} \cdot (56 \text{ €/kg}_{\text{cat}} + 31 \text{ €/kg})$
 = 387020 €, latauksessa mukana sekä katalyyttimetallin hinta että muun katalyytin hinta ilman metallia.

Katalyytin normaalilatauksen hinta = $4448,5 \text{ kg} \cdot 31 \text{ €/kg} = 137904 \text{ €}$, latauksessa ei ole mukana katalyyttimetallia, sillä metalli oletetaan saatavan talteen ja käytettävän uudestaan.

3 Lämmönsiirtimen hinnan laskeminen

Lasketaan hinta vastavirtaperiaatteella toimivalle putkilämmönsiirtimelle, jonka energia voidaan käyttää hyödyksi.

Lämmönsiirtimen teho $P = -6012 \text{ kW}$

Lämpimän virran sisäänmenolämpötila $T_{h,i} = 200^\circ\text{C}$

Lämpimän virran ulostulolämpötila $T_{h,o} = 162^\circ\text{C}$

Kylmän virran sisäänmenolämpötila $T_{c,i} = 95^\circ\text{C}$

Kylmän virran ulostulolämpötila $T_{c,o} = 105^\circ\text{C}$

Kokonaislämmönsiirtokerroin $U = 375 \text{ kW/m}^2\text{K}$

Logaritminen lämpötilaero:

$$\Delta T_{LN} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln(\Delta T_1 / \Delta T_2)} \quad (25)$$

$$\Delta T_1 = 200^\circ\text{C} - 105^\circ\text{C} = 95^\circ\text{C} = 95\text{K}$$

$$\Delta T_2 = 162^\circ\text{C} - 95^\circ\text{C} = 67^\circ\text{C} = 67\text{K}$$

$$\Delta T_{LN} = \frac{95K - 67K}{\ln(95K/67K)} = 80K$$

Korjauskerroin

$$P = \frac{T_{c,o} - T_{c,i}}{T_{h,i} - T_{c,i}} \quad (23)$$

$$P = \frac{105^{\circ}C - 95^{\circ}C}{200^{\circ}C - 95^{\circ}C} = 0,095$$

$$R = \frac{T_{h,i} - T_{h,o}}{T_{c,o} - T_{c,i}} = \frac{(\dot{m}C_p)_c}{(\dot{m}C_p)_h} \quad (24)$$

$$R = \frac{200^{\circ}C - 162^{\circ}C}{105^{\circ}C - 95^{\circ}C} = 3,8$$

Korjauskerroin F taulukosta

$$F = 0,99$$

Lämmönsiirtimen vähimmäispinta-ala

$$A = \frac{Q}{UF\Delta T_{LN}} \quad (22)$$

$$A = \frac{1000 \frac{W}{kW} \cdot 6012kW}{375 \frac{W}{m^2 K} \cdot 0,99 \cdot 80K} = 202,4m^2$$

Putket ruostumatonta terästä, hinta taulukosta (Peters-Timmerhaus, 5th ed., s. 681)
= 40000 \$

$$\text{Hinta laskentamallin korrelaatiolla} = 223,41 \cdot 202,4^{0,9749} = 39573,8 \$$$

$$\text{Hinta euroina} = 39573,8 \$ / 1,15 \$/\text{€} = 34412 \text{ €}$$

4 Pumpun ja moottorin hinnan laskeminen

Lasketaan hinta valurautaiselle pumpulle ja pumpun vaatimalle moottorille

$$\text{Paine pumpun ulostulossa} = 3200 \text{ kPa}$$

$$\text{Pumpun paine-ero} = 350 \text{ kPa}$$

$$\text{Massavirta} = 180000 \text{ kg/h}$$

$$\text{Nesteen tiheys} = 515 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{Pumpun hyötysuhde} = 0,85$$

Pumpun vaatima teho lasketaan yhtälöstä

$$P = \frac{\dot{V} \Delta p}{\eta_p} \quad (26)$$

$$\dot{V} = 180000 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot \frac{1\text{h}}{3600\text{s}} \cdot \frac{1}{515 \frac{\text{kg}}{\text{m}_3}} = 0,097 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

Pumpun vaatima teho

$$P = \frac{0,097 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \cdot 350 \text{ kPa}}{0,85} = 39,98 \text{ kW}$$

Moottorin hyötysuhde taulukosta (Peter's-Timmerhaus, 5th ed., s.516)

$$\eta_m = 0,9$$

Moottorin hyötysuhde kustannuslaskentamallin korrelaatiolla

$$\eta_m = 2,1017 \cdot \ln(39,97) + 81,715 = 0,895$$

$$\text{Moottorin vaatima teho} = 39,98 \text{ kW} / 0,895 = 44,69 \text{ kW}$$

Pumpun hinta taulukosta (Peters-Timmerhaus, 5th ed., s. 519)

$$\text{Pumpun hinta} = 7900 \$ \cdot 1,6729 = 13216 \$$$

1,6729 on lineaarisesti approksimoitu painetason kustannuskerroin

Pumpun hinta laskentamallin korrelaatiolla

$$\text{Pumpun hinta} = 17831 \cdot 0,097^{0,376} \cdot 1,6729 = 12407 \$ = 10789 €$$

Moottorin hinta taulukosta (Peters-Timmerhaus, 5th ed., s. 520)

$$\text{Moottorin hinta} = 7000 \$ = 6087 €$$

Moottorin hinta kustannuslaskentamallin korrelaatiolla

$$\text{Moottorin hinta} = 131,34 \cdot 44,69 + 1968 = 7838 \$ = 6815 \$$$

5 Kompressorin hinnan laskeminen

Lasketaan hinta hiiliteräksiselle kompressorille, jolla komprimoidaan puhdasta vetykaasua.

Syötön massavirta = 300 kg/h

Syötön paine = 2000 kPa

Adiabaattivakio $k = 1,67$ (Ideaalikaasu)

Puristussuhde $R_p = 1,2$

Hyötysuhde = 0,75

Ideaalikaasulaista $V = nRT/p$

$$\dot{V} = \frac{300 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot \frac{1}{3600 \frac{\text{s}}{\text{h}}} \cdot 8,3144 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 323,15 \text{K}}{\left(2000 \text{kPa} \cdot \frac{1000 \text{Pa}}{\text{kPa}} \right)} = 0,11 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

Tarvittavien vaiheiden lukumäärä saadaan laskettua

$$p_2 = p_1 \cdot R_p^{N_{st}}$$

$$\Rightarrow N_{st} = \frac{\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)}{\ln(R_p)} \quad (27)$$

$$N_{st} = \frac{\ln\left(\frac{2900}{2000}\right)}{\ln(1,2)} = 2,03 \approx 2$$

Kompressorin adiabaattinen teho lasketaan kaavalla

$$P_{ad} = p_1 \dot{V}_1 N_{St} \left(\frac{k}{k-1} \right) \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{(k-1)}{kN_{St}}} - 1 \right] \quad (28)$$

$$P_{ad} = 2000 \text{ kPa} \cdot 1000 \frac{\text{Pa}}{\text{kPa}} \cdot 0,11 \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \cdot 2 \cdot \left(\frac{1,67}{1,67-1} \right) \left[\left(\frac{2900}{2000} \right)^{\frac{(1,67-1)}{1,67 \cdot 2}} - 1 \right] = 84868 \text{ W} = 84,9 \text{ kW}$$

$$\text{Kompressorin tehontarve} = 84,9 \text{ kW} / 0,75 = 113,2 \text{ kW}$$

Kompressorin hinta taulukosta (Peters-Timmerhaus, 5th.ed, s. 531)

$$\text{Kompressorin hinta} = 75000 \$ = 65217 \text{ €}$$

Kompressorin hinta laskentamallin korrelaatiolla

$$\text{Kompressorin hinta} = 843,51 \cdot 113,2^{0,953} = 76455 \$ = 66483 \text{ €}$$

6 Kustannusten määrittäminen

Annuiteettierät lasketaan käyttämällä kaavaa

$$C_a = \frac{C_{tot}}{\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r(1+r)^t} \right)} \quad (29)$$

1.1.1 Katalyytti

Katalyyttimetallin annuiteettierä:

Metallin käyttöikä = laitteiston käyttöikä = 10 a

Katalyyttimetallin kustannukset reaktorille = Ensimmäisen latauksen hinta –
normaalilatauksen hinta = 390578 € - 137903 € = 252675 €

= Katalyytin määrä [kg] · Katalyyttimetallin hinta [€/kg_{cat}]

= 4448,5 kg · 56,8 €/kg_{cat}

Katalyytin kustannukset reaktorille kohden = 4448,5 kg · 31 €/kg = 137903 €

Katalyyttimetallin annuiteettierä:

$$C_a = \frac{252675}{\left(\frac{1}{0,15} - \frac{1}{0,15 \cdot (1 + 0,15)^{10}} \right)} = 50346 \text{ €}$$

Katalyytin annuiteettierä:

Katalyytin käyttöikä = 4 a

$$C_a = \frac{137903}{\left(\frac{1}{0,15} - \frac{1}{0,15 \cdot (1 + 0,15)^4} \right)} = 48303 \text{ €}$$

Katalyytin vaihtokustannusten annuiteettierä:

Katalyytin vaihtokustannukset = 600000 €

$$C_a = \frac{600000}{\left(\frac{1}{0,15} - \frac{1}{0,15 \cdot (1 + 0,15)^4} \right)} = 210159 \text{ €}$$

1.1.2 Reaktorit

Reaktorien hinta yht. = 60098 €

Reaktorien käyttöikä = laitteiston käyttöikä = 10 a

$$C_a = \frac{60098}{\left(\frac{1}{0,15} - \frac{1}{0,15 \cdot (1 + 0,15)^{10}} \right)} = 11975 \text{ €}$$

1.1.3 Lämmönsiirrin

Lämmönsiirtimien hinta yht. = 34339 €

$$C_a = \frac{34339}{\left(\frac{1}{0,15} - \frac{1}{0,15 \cdot (1 + 0,15)^{10}} \right)} = 6842 \text{ €}$$

Lämmönsiirtimen hyötyteho:

Mikäli energia saadaan talteen, on hyötyteho lämmönsiirtimen tehon itseisarvo, muussa tapauksessa lämmönsiirtimen teho.

Lämmönsiirtimien energia yht. = hyötytehojen summa = 6012 kW

Pumppu ja moottori

Pumppuja ja moottoreita oli 2 kpl, toinen pari varalla.

Pumppujen ja moottorien hinta yht. = 17069,5 € + 17069,5 € = 34139 €

$$C_a = \frac{34139}{\left(\frac{1}{0,15} - \frac{1}{0,15 \cdot (1 + 0,15)^{10}} \right)} = 6802 \text{ €}$$

Tehonkulutus yht. = toiminnassa olevien laitteiden tehonkulutus = 44,68 kW

1.1.4 Kompressor

Kompressorin hinta = 67024 €

$$C_a = \frac{67024}{\left(\frac{1}{0,15} - \frac{1}{0,15 \cdot (1 + 0,15)^{10}} \right)} = 13355 \text{ €}$$

Tehonkulutus = 114,17 kW

7 Investointikustannukset

Investointikustannusten laskeminen selviää liitteestä 2.

Esimerkin laitteistolle hankintamenoon perustuvalla prosenttimenetelmällä FCI = 1159654 €

8 Käyttökustannukset

Laitteiston kapasiteetti = 50000 kg/h = 1200000 kg/d

Käyttöpäiviä vuodessa = 350 d

Prosessivaiheita = 2

Sähkönkulutus = (44,68 kW + 114,17 kW) · 8400 h/a = 1334340 kWh/a

Lämmönsiirrinten energia = 6012 kW · 8400 h/a = 50500800 kWh/a

Työvoiman tarve taulukosta (Peters-Timmerhaus, 5th ed., s. 265)

Työvoiman tarve prosessivaihetta kohden [h/d] = 55 h/d

Työvoiman tarve prosessissa [h/d] = 2 · 5 h/d = 110 h/d

Työtunnit vuodessa = 110 h/d · 350 d/a = 38500 h/a

Työvoiman tarve laskentamallin korrelaatiolla

Työvoiman tarve = $2,3044 \cdot 1200000^{0.234} \cdot 2 \cdot 350 = 42676 \text{ h/a}$

Työvoimakustannukset = 42676 h/a · 20 €/h = 853521 €/a

Huoltokustannukset = 7% · FCI = 0,07 · 1159654 € = 81175 €/a

Sähkökustannukset = 0,05175 €/kWh · 1334340 kWh = 69052 €/a

$$\begin{aligned}\text{Lämmönsiirtimien energia} &= 0,0093 \text{ €/kWh} \cdot 50500800 \text{ kWh/a} \cdot (-1) \\ &= -469657 \text{ €/a}\end{aligned}$$

$$\text{Katalyytin vaihtokustannusten annuiteettierä} = 210159 \text{ €/a}$$

$$\text{Katalyytin annuiteetikustannus} = 48303 \text{ €/a}$$

$$\text{Käyttökustannukset yhteensä} = 792553 \text{ €/a}$$

9 Kustannusyhteenvedo

Hankintamenon annuiteetikustannus

$$C_a = \frac{1159654}{\left(\frac{1}{0,15} - \frac{1}{0,15 \cdot (1 + 0,15)^{10}} \right)} = 231063 \text{ €/a}$$

$$\text{Katalyyttimetallin annuiteettierä} = 50346 \text{ €/a}$$

$$\text{Kiinteät kustannukset yht.} = 50346 \text{ €/a} + 231063 \text{ €/a} = 281409 \text{ €/a}$$

$$\text{Käyttökustannukset yht.} = 792553 \text{ €/a}$$

$$\text{Vuotuiset kustannukset yhteensä} = 281409 \text{ €/a} + 792553 \text{ €/a} = 1073962 \text{ €/a}$$

INVESTOINTIKUSTANNUSTEN ARVIOINTI

Liite 2 (1/2)

Langin menetelmä

Nimi	
Hankintameno (Fixed Capital Investment, FCI) [€]	
Kerroyn (Fluid processing plant)	5
Fixed Capital Investment (FCI) [€]	1,075,746.25
Sidottu pääoma (Total Capital Investment, TCI)	
Kerroyn (Fluid processing plant)	6
Total Capital Investment [€]	1,290,895.50

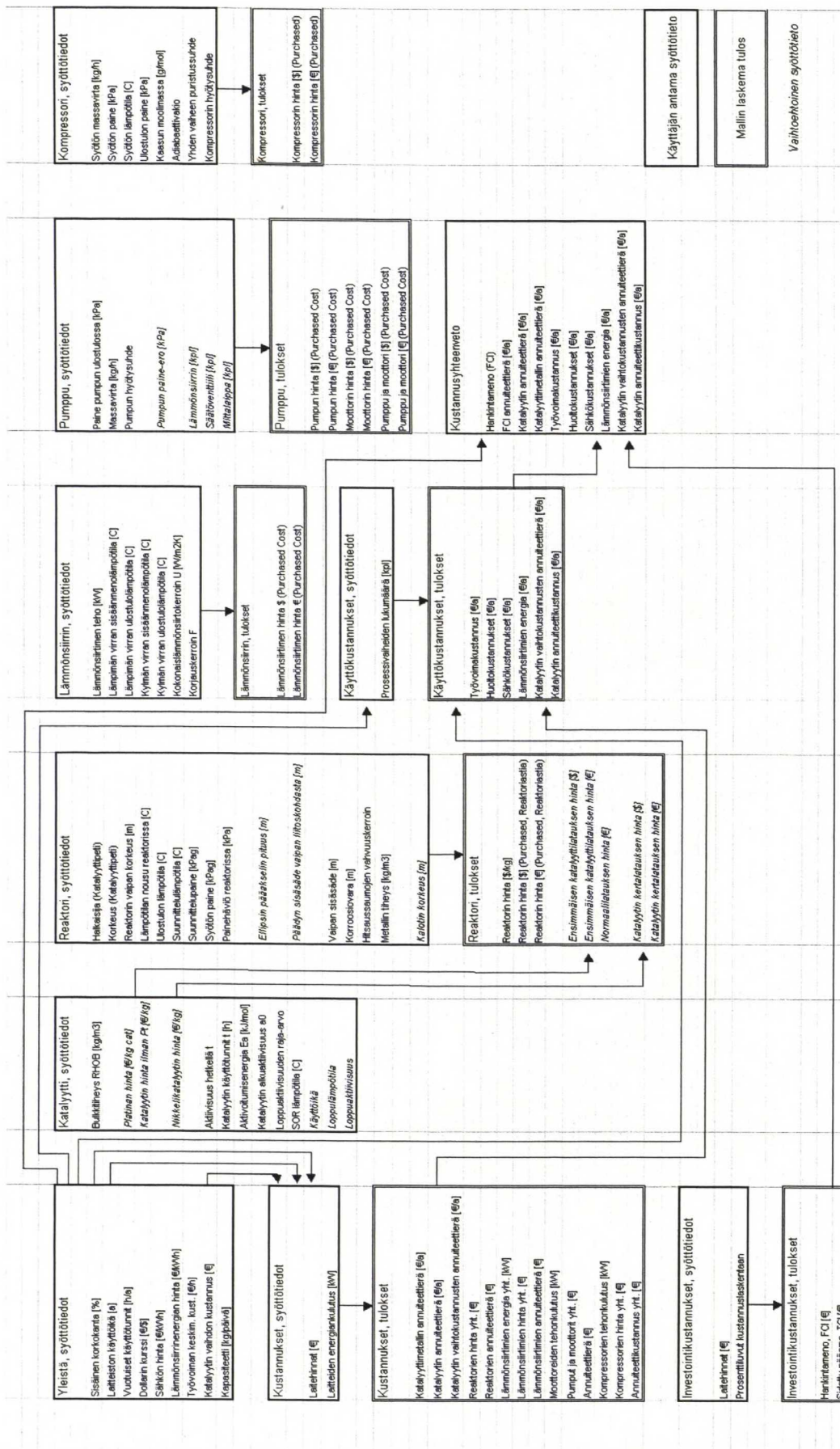
Toimitettujen laitteiden hintaan perustuva prosenttimenetelmä

Nimi	Prosenttiosuus toimitetuista laitteista	Hinta [€]
Suorat kustannukset		
Laitteet ostettuina	91%	195,590.23
Kuljetus	9%	19,559.02
Laitteet toimitettuina	100%	215,149.25
Laitteiden asennus	47%	101,120.15
Instrumentointi ja säätölaitteet	36%	77,453.73
Putket	68%	146,301.49
Sähköjärjestelmät	11%	23,666.42
Rakennukset	18%	38,726.86
Maanrakennus	10%	21,514.92
Palvelufasiliiteetit (Huoltorakennukset, ym.)	70%	150,604.47
Suorat kustannukset yht.	360%	559,388.05
Epäsuorat kustannukset		
Suunnittelu ja valvonta	33%	70,999.25
Rakennuskustannukset	41%	88,211.19
Lakikulut	4%	8,605.97
Urakoitsijan palkkio	22%	47,332.83
Varmuusvara	44%	94,665.67
Epäsuorat kustannukset yht.	144%	309,814.92
Hankintameno, FCI	504%	1,084,352.22

Liite 2 (2/2)

Hankintamenoon perustuva prosenttimenetelmä

Nimi	Prosenttiosuus hankintamenoista	Hinta [€]
Laitteet asennettuina	30.0%	316,269.40
Putkisto	15.0%	158,134.70
Instrumentointi	12.0%	126,507.76
Sähköistys	5.0%	52,711.57
Teräsrakenteet	2.0%	21,084.63
Rakennukset	10.0%	105,423.13
Eristys ja pintakäsittely	4.0%	42,169.25
Työmaaajärjestelyt	3.0%	31,626.94
Suunnittelu, projektitoiminta, valvonta	16.0%	168,677.01
Käynnistys	3.0%	31,626.94
Hankintameno, FCI yht.	100.0%	1,054,231.32
Varaukset	10.0%	105,423.13
FCI + varaukset yht.	110.0%	1,159,654.46



SIMULOINTIMALLI konf3

Liite 4. (1/8)

&TITLE

USER = 'Antti', PROJEK = 'Dippatyö'

PROBLE = 'Konfiguraatio3'

&END

&UNITS

MODELS = 'JUNCTI',

'TRICKL',

'HEATER',

'TRICKL',

'HEATER',

'TRICKL',

'HEATER',

'TRICKL',

'HEATER',

'TRICKL',

'HEATER',

'TRICKL',

'JUNCTI',

FLFILE = 'konf3.FLW'

PILKKU = 'NO'

MAXITE = 1000

IPR = 0

&END

&SOLVER

TOLFLW = 1.0D-4

&END

Components

1 5002 parafinic trimer

2 1221 iso-octene TMP-1

3 5001 olefinic trimer

4 4047 tetramers

5 406 iso-octane

6 20 H2

7 66 CH4

8 232 n-pentane

9 254 benzene

10 311 toluene

11 189 i-butane

12 21 water

13 1222 iso-octene TMP-2

Liite 4. (2/8)

&THERMO

COMPNU = 5002, 1221, 5001, 4047, 406, 20, 66, 232, 254, 311, 189, 21, 1222

KTYPE = 'SRK-DG', IDAUGR = 1

MDATA = 1

FILE = 'G:****.DAT'

DFILE = 'G:****.DAT'

&END

&CRDATA

PETNAM(1) = 'C12 parafin', 'TMP-1', 'C12 olefin', 'Tetramers'

DMOM = 13*0.1,

MW(1) = 170.34

MW(3) = 168.36, 224.48

DENSLI(1) = 0.75

TDEN(1) = 298.15

DENSLI(3) = 0.76, 0.78

TDEN(3) = 2*298.15

TC(6) = 41.67, PC(6) = 2.103, OMEGA(6) = 0.0,

KRECHE(2,2) = 5, KRECHE(5,2) = 1, KRECHE(11,2) = 1

VEDGRO(1,1) = 7, VEDGRO(2,1) = 2, VEDGRO(3,1) = 1

VEDGRO(4,1) = 2

JOBGRO(1,1) = 7, JOBGRO(2,1) = 2, JOBGRO(3,1) = 1

JOBGRO(4,1) = 2

KRECHE(2,1) = 7, KRECHE(3,1) = 2, KRECHE(4,1) = 1

KRECHE(5,1) = 2

VEDGRO(1,3) = 6, VEDGRO(2,3) = 2, VEDGRO(4,3) = 2, VEDGRO(10,3) = 1

JOBGRO(1,3) = 6, JOBGRO(2,3) = 2, JOBGRO(4,3) = 2, JOBGRO(5,3) = 1,

JOBGRO(7,3) = 1

KRECHE(2,3) = 6, KRECHE(3,3) = 2, KRECHE(5,3) = 2, KRECHE(8,3) = 1

VEDGRO(1,4) = 9, VEDGRO(2,4) = 2, VEDGRO(4,4) = 3, VEDGRO(12,4) = 1

JOBGRO(1,4) = 9, JOBGRO(2,4) = 2, JOBGRO(4,4) = 3, JOBGRO(6,4) = 1,

JOBGRO(7,4) = 1

KRECHE(2,4) = 9, KRECHE(3,4) = 2, KRECHE(5,4) = 3, KRECHE(11,4) = 1

&END

&FLOWS

FNAME = 'FEED', H2-1',

FLOW1 = 0, 69.9734, 5.8195, 0.0300, 3*0, 0.0751, 0.0264, 0.4732,

0.2403, 0.0376, 23.3245

FLOW2 = 5*0, 99.5, 0.5, 3*0, 0, 0, 0

TEMP = 393.15, 308.15

PRES = 2*3.25

FLOWTO = 50000, 974,

FLOWDI = 2*'KG/H',

FLOWEN = 2*'COMPUTE'

&END

Liite 4. (3/8)

&KINE

KINAME = 'IO'

REATYP = 0

STOC1 = 0, -1, 2*0, 1, -1, 7*0

STOC2 = 0, 0, 2*0, 1, -1, 6*0, -1

N1 = 0, 1, 3*0, 1, 7*0

N2 = 5*0, 1, 6*0, 1

K1 = 1.6D-20,

K2 = 1.6D-20,

E1 = 50

E2 = 50

&END

Simulointi

&JUNCTI

FEEDS = 'FEED'

PRODUC = 'F1'

&END

&TRICKL

UNNAME = 'REAKTORI-1'

FEEDS = 'F1', 'H2-1',

PRODUC = 'LP-1', 'GP-1',

REATYP = ***

MTHPRO = 0

PROFIL = 6

DR = 1.9

LR = 1.68

!MTHEFF = 1

!EFF = 1

RHOB = 850

CATDIA = 0.004

SHAPE = 0.87

VOID = 0.35

BETAS = 0.05

CATACT = 0.78

PDROP = 0.05

!MTHKLA = 4

KLA = 13*0.045

!MTHKGA = 2

KGA = 13*1D2

!MTHALF = 2

ALFAL = 1D6

ALFAG = 1D6

&END

Liite 4. (4/8)

```
&HEATER
UNNAME = 'EA-1'
FEEDS = 'LP-1',
PRODUC = 'F2L'
TEMP = 393.15, PRES = 3.20
&END
```

```
&TRICKL
UNNAME = 'REAKTORI-2'
FEEDS = 'F2L', 'GP-1',
PRODUC = 'LP-2', 'GP-2',
REATYP = ***
MTHPRO = 0
PROFIL = 6
DR = 1.5
LR = 1.33
!MTHEFF = 1
!EFF = 1
RHOB = 850
CATDIA = 0.004
SHAPE = 0.87
VOID = 0.35
BETAS = 0.05
CATACT = 0.78
PDROP = 0.05
!MTHKLA = 4
KLA = 13*0.045
!MTHKGA = 2
KGA = 13*1D2
!MTHALF = 2
ALFAL = 1D6
ALFAG = 1D6
&END
```

```
&HEATER
UNNAME = 'EA-2'
FEEDS = 'LP-2',
PRODUC = 'F3L'
TEMP = 393.15, PRES = 3.15
&END
```

Liite 4. (5/8)

&TRICKL

UNNAME = 'REAKTORI-3'
FEEDS = 'F3L', 'GP-2',
PRODUC = 'LP-3', 'GP-3',
REATYP = ***
MTHPRO = 0
PROFIL = 6
DR = 1.5
LR = 1.33
!MTHEFF = 1
!EFF = 1
RHOB = 850
CATDIA = 0.004
SHAPE = 0.87
VOID = 0.35
BETAS = 0.05
CATACT = 0.78
PDROP = 0.05
!MTHKLA = 4
KLA = 13*0.045
!MTHKGA = 2
KGA = 13*1D2
!MTHALF = 2
ALFAL = 1D6
ALFAG = 1D6

&END

&HEATER

UNNAME = 'EA-3'
FEEDS = 'LP-3',
PRODUC = 'F4L'
TEMP = 393.15, PRES = 3.10

&END

Liite 4. (6/8)

&TRICKL

UNNAME = 'REAKTORI-4'
FEEDS = 'F4L', 'GP-3',
PRODUC = 'LP-4', 'GP-4',
REATYP = ***
MTHPRO = 0
PROFIL = 6
DR = 1.4
LR = 1.24
!MTHEFF = 1
!EFF = 1
RHOB = 850
CATDIA = 0.004
SHAPE = 0.87
VOID = 0.35
BETAS = 0.05
CATACT = 0.78
PDROP = 0.05
!MTHKLA = 4
KLA = 13*0.045
!MTHKGA = 2
KGA = 13*1D2
!MTHALF = 2
ALFAL = 1D6
ALFAG = 1D6

&END

&HEATER

UNNAME = 'EA-4'
FEEDS = 'LP-4',
PRODUC = 'F5L'
TEMP = 435.15, PRES = 3.05

&END

Liite 4. (7/8)

&TRICKL

UNNAME = 'REAKTORI-5'

FEEDS = 'F5L', 'GP-4',

PRODUC = 'LP-5', 'GP-5',

REATYP = ***

MTHPRO = 0

PROFIL = 6

DR = 1.4

LR = 1.24

!MTHEFF = 1

!EFF = 1

RHOB = 850

CATDIA = 0.004

SHAPE = 0.87

VOID = 0.35

BETAS = 0.05

CATACT = 0.78

PDROP = 0.05

!MTHKLA = 4

KLA = 13*0.045

!MTHKGA = 2

KGA = 13*1D2

!MTHALF = 2

ALFAL = 1D6

ALFAG = 1D6

&END

&HEATER

UNNAME = 'EA-5'

FEEDS = 'LP-5',

PRODUC = 'F6L'

TEMP = 435.15, PRES = 3.0

&END

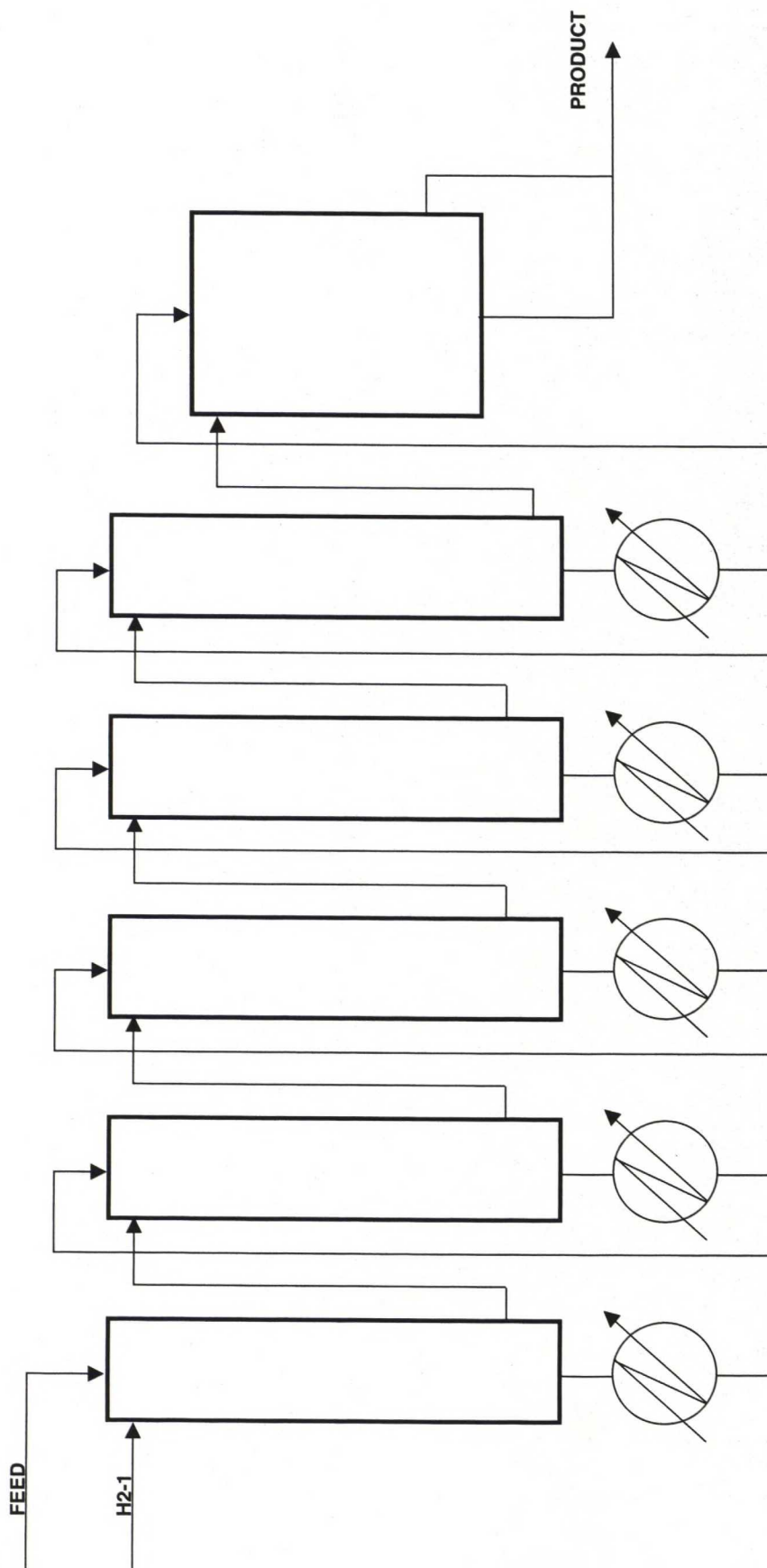
Liite 4. (8/8)

&TRICKL

UNNAME = 'REAKTORI-6'
FEEDS = 'F6L', 'GP-5',
PRODUC = 'LP-6', 'GP-6'
REATYP = ***
MTHPRO = 0
PROFIL = 6
DR = 1.25
LR = 2.4
!MTHEFF = 1
!EFF = 0.1
RHOB = 850
CATDIA = 0.004
SHAPE = 0.87
VOID = 0.35
BETAS = 0.05
CATACT = 0.78
PDROP = 0.05
!MTHKLA = 4
KLA = 13*0.045
!MTHKGA = 2
KGA = 13*1D2
!MTHALF = 2
ALFAL = 1D6
ALFAG = 1D6
&END

&JUNCTI

FEEDS = 'LP-6', 'GP-6',
PRODUC = 'PRODUCT'
&END



[illegible]

ARVOT KUSTANNUSLASKENNAN MUUTTUJILLE

Liite 7.

Sisäinen korkokanta [%]	15
Laitteistoin käyttöikä [a]	10
Vuotuiset käyttötunnit [h/a]	8400
Laitteiston kapasiteetti [kg/a]	1 200 000
Dollarin kurssi [\$/€]	1,15
Sähkön hinta [€/kWh]	0,05175 (0,045 \$/kWh, [63, s. 266])
Lämmönsiirrinenergian hinta [€/kWh]	0,0093
Työvoiman keskim. kustannus [€/h]	20
Prosessivaiheita [kpl]	2
Katalyytin vaihdon kustannus [€]	600 000
Pt-katalyytin bulkkitiheys [kg/m ³]	800
Ni-katalyytin bulkkitiheys [kg/m ³]	800
Pt-katalyytin hinta ilman Pt [€/kg]	31
Platinametallin hinta [€/kg cat]	56,2
Nikkelikatalyytin hinta [€/kg]	35
k_d , Pt-katalyytti [1/h]	$4,83 \cdot 10^{-5}$
k_d , Ni-katalyytti [1/h]	$8,25 \cdot 10^{-5}$
E_a [kJ/mol] Pt-katalyytti	50
E_a [kJ/mol] Ni-katalyytti	35
Käyttöikä, Pt-katalyytti [a]	4
Käyttöikä, Ni-katalyytti [a]	1,5
Lämmönsiirtimen korjauskerroin F	0,99

